

86-278739/42 E36 J01 HOLT/06.04.85 *WO 8605-709-A 31.08.85-DE-531203 (+ DE-512500) (09.10.86) B01d-53/34 Purification of smoke from boiler or refuse incinerator - by two-stage scrubbing to remove hydrogen chloride sulphur dioxide and nitrogen oxide C86-120522 E(AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE) N(JP US)	E(10-B1C, 10-C4L, 31-B3D, 31-F1A, 31-H2, 33-A3, 33-C, 34-D1, 34-D3) J(1-E2A1, 1-E2A2)
Full Priorities: 6.4.85, 18.4.85, 20.4.85, 2.5.85, 15.5.85, 22.5.85, 1.6.85, 19.6.85, 21.6.85, 29.6.85, 4.7.85, 5.7.85, 9.7.85, 20.7.85, 27.7.85, 3.8.85, 31.8.85-DE-512500, 513962, 514407, 515707, 517483, 518358, 519681, 521829, 522170, 523354, 523905, 524046, 524456, 526003, 526972, 527987, 531203. In the sepn. of HCl, SO ₂ and NO _x from fumes from fossil fuel-fired boilers of power stations, refuse incinerators, etc. HCl and most of the SO ₂ is scrubbed out in a first stage and NO _x and residual SO ₂ in a second stage; the scrubbing liquor in stage 1 contains limestone or Ca(OH) ₂ and a carboxylic acid not inhibiting the oxidn. of CaSO ₃ to CaSO ₄ ; and the scrubbing liquor in stage 2 contains aq. NaOH, EDTA and/or NTA and a carboxylic acid inhibiting the oxidn. of CaSO ₃ to CaSO ₄ and also Na dithionide (sic), Na sulphite and/or pyrosulphite.	USE/ADVANTAGE Stabilisation of the pH and use of the given concns. of reagents makes the denitrification process more economical than in previous scrubbing or catalytic processes. PREFERRED COMPOSITION HCOOH is used in stage 1 and tartaric acid in stage 2. The waste liquor from stage 2 is passed to an oxidn. stage, where it is oxidised with air or O ₂ , wet gypsum with 10% residual moisture is filtered off and the filtrate is recycled to the scrubber, whilst the water used for washing the gypsum is passed to a Fe pptn. stage, in which Fe is pptd. as hydroxide by increasing the pH. The excess water from this pptn. stage is passed to an EDTA pptn. stage, where EDTA is sepd. by adding H ₂ SO ₄ and can be recycled to the process, whilst the clarified water can be used as environmentally neutral water in biology or used as mixing water in stage 1. In stage 2, the Na sulphate concn. is near to saturation and at least 200 g/l; or, if the fumes contain 5-8% O ₂ , the Na sulphate concn. is adjusted to 20-120 g/l, proportional to the NO _x concn. of 500-2000 mg/Ncu.m. This liquor may WO8605709-A

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

also contain CO₂.

PREFERRED CONDITIONS

The gas dwell time in stage 2 is min. 10 s and the liquor/gas ratio is 3-5 l/cu.m. The scrubber is at least 50 vol.% packed with filler.

REGENERATION OF LIQUOR

Several variants are claimed. In one, a side stream of the stage 2 liquor is regenerated continuously by adding Ca(OH)₂ and conversion of Na₂SO₃ and Na₂SO₄ to CaSO₃ and CaSO₄; sepn. of a CaSO₃/CaSO₄ mixt. and recirculation of the liquor; addn. of O₂ and H₂SO₄ or stage 1 liquor to the CaSO₃/CaSO₄ mixt. and oxidn. of the CaSO₃ to CaSO₄ at reduced pH; sepn. of the CaSO₄ and recirculation of the liquor to stage 2; increasing the pH of the washing water, pptn. and sepn. of Fe hydroxide; addn. of H₂SO₄ to the washing water, pptn. and sepn. of EDTA; and recirculation of the rinsing water to stage 1. (70pp016RBHDwgNo0/10). (G) ISR: WO8503238, DE2703157, DE2833440, US4267155.

WO8605709-A

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

BEST AVAILABLE COPY

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 05709	
B01D 53/34		A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Oktober 1986 (09.10.86)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00207 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. April 1986 (05.04.86) (31) Prioritätsaktenzeichen: <ul style="list-style-type: none"> P 35 12 500.4 P 35 13 962.5 P 35 14 407.6 P 35 15 707.0 P 35 17 483.8 P 35 18 358.6 P 35 19 681.5 P 35 21 829.0 P 35 22 170.4 P 35 23 354.0 P 35 23 905.0 P 35 24 046.6 P 35 24 456.9 P 35 26 003.3 P 35 26 972.3 P 35 27 987.7 P 35 31 203.3 		4. Juli 1985 (04.07.85) 5. Juli 1985 (05.07.85) 9. Juli 1985 (09.07.85) 20. Juli 1985 (20.07.85) 27. Juli 1985 (27.07.85) 3. August 1985 (03.08.85) 31. August 1985 (31.08.85) (33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: HÖLTER, Heinz [DE/DE]; Beisenstrasse 39 - 41, D-4390 Gladbeck (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : IGELBÜSCHER, Heinrich [DE/DE]; Marcq-en-Baroeul-Strasse 60, D-4390 Gladbeck (DE). GRESCH, Heinrich [DE/DE]; Franz-Lehár-Strasse 25, D-4600 Dortmund-Wickede (DE). DEWERT, Heribert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 23, D-4390 Gladbeck (DE). (74) Anwalt: SPALTHOFF, Adolf; Pelmanstrasse 31, Postfach 34 02 20, D-4300 Essen 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(32) Prioritätsdaten: <ul style="list-style-type: none"> 6. April 1985 (06.04.85) 18. April 1985 (18.04.85) 20. April 1985 (20.04.85) 2. Mai 1985 (02.05.85) 15. Mai 1985 (15.05.85) 22. Mai 1985 (22.05.85) 1. Juni 1985 (01.06.85) 19. Juni 1985 (19.06.85) 21. Juni 1985 (21.06.85) 29. Juni 1985 (29.06.85) 			
(54) Title: PROCESS FOR THE CLEANSING OF FUMES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON RAUCHGASEN			
(57) Abstract			
<p>A process to precipitate HCl, SO₂ and NO_x from the fumes of boilers of power plants, refuse-burning installations and the like which are fired with fossile fuels. The cleansing of power plants fumes with lime and EDTA is known. This well-known process has not gained acceptance, since it is characterized from an economic point of view by an excessively high consumption of EDTA and an unstable degree of NO_x precipitation. In order to achieve not only a high degree of precipitation of these noxious substances, but also to make possible a highly economic method of precipitation, the invention proposes that in a first stage HCl, and to a large extent, also SO₂, and in a second stage also NO_x and the remaining SO₂, be washed out; that the scouring solution for the first stage contains limestone or hydrate of lime, as well as a carbonic acid which does not prevent the oxidation of CaSO₃ to CaSO₄, and that the scouring solution for the second stage contains lye, EDTA and/or NTA as well as a carbonic acid which inhibits the oxidation of CaSO₃ to CaSO₄, and finally, in addition, sodium dithionide, sodium sulfite and/or pyro-sulfite.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Abscheidung von HCl, SO₂ und NO_x aus den Rauchgasen von mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kesseln von Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen od.dgl. Es ist bekannt, Rauchgase hinter Kraftwerken simultan mit Kalk und EDTA zu waschen. Dieses bekannte Verfahren hat sich nicht durchgesetzt, da die Wirtschaftlichkeit durch einen zu hohen EDTA-Verbrauch und einen nicht stabilen NO_x-Abscheidegrad gekennzeichnet ist. Um nicht nur einen hohen Abscheidegrad dieser Schadstoffe zu erreichen, sondern die Abscheidung auch in sehr wirtschaftlicher Weise zu ermöglichen, wird erfindungsgemäss vorgeschlagen, dass in einer ersten Stufe HCl und weitgehend auch SO₂ und in einer zweiten Stufe NO_x und das restliche SO₂ ausgewaschen werden, dass die Waschflüssigkeit der ersten Stufe Kalkstein oder Kalkhydrat sowie eine die Oxidation von CaSO₃ zu CaSO₄ nicht hindernde Karbonsäure enthält, und die Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Natronlauge, EDTA und/oder NTA sowie eine die Oxidation von CaSO₃ zu CaSO₄ hemmende Karbonsäure und schliesslich noch Natriumdithionid, Natriumsulfit und/oder Pyrosulfit enthält.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.


AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

"Verfahren zur Reinigung von Rauchgasen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von HC, SO₂ und NO_x aus den Rauchgasen von mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kesseln von Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen od.dgl.

Es ist bekannt, Rauchgase hinter Kraftwerken simultan mit Kalk und EDTA zu waschen. Dieses bekannte Verfahren hat sich nicht durchgesetzt, da die Wirtschaftlichkeit durch einen zu hohen EDTA-Verbrauch und einen nicht stabilen NO_x-Abscheidegrad gekennzeichnet ist.

Um nicht nur einen hohen Abscheidegrad dieser Schadstoffe zu erreichen, sondern die Abscheidung auch in sehr wirtschaftlicher Weise zu ermöglichen, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß in einer ersten Stufe HCl und weitgehend auch SO₂ und in einer zweiten Stufe NO_x und das restliche SO₂ ausgewaschen werden, daß die Waschflüssigkeit der ersten Stufe Kalkstein oder Kalkhydrat sowie eine die Oxidation von CaSO₃ zu CaSO₄ nicht hindernde Karbonsäure enthält, und die Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Natronlauge, EDTA und/



- 2 -

oder NTA sowie eine die Oxidation von CaSO_3 zu CaSO_4 hemmende Karbonsäure und schließlich noch Natriumdithionid, Natriumsulfit und/oder Pyrosulfit enthält.

Hinter einem beispielsweise mit chlorreicher Kohle beschickten Kohlekraftwerk wird in der ersten Waschstufe HCl ausgewaschen und in der zweiten Waschstufe eine Teilmenge SO_2 . Wird aber beispielsweise eine chlorarme Kohle verfeuert, so wird in der ersten Waschstufe HCl und SO_2 zu einem bestimmten Prozentsatz von z.B. 70 % ausgewaschen.

Diese Waschstufe wird vorzugsweise mit Kalkstein oder Kalkhydrat betrieben, und zur besseren Auflösung des Kalkanteils wird eine ein- oder mehrbasische Karbonsäure in dieser SO_2 und/oder HCl Waschstufe verwendet, die gute oxidierende Eigenschaft unterhalb des pH-Wertes 5 zuläßt, d.h., daß in dieser Waschstufe durch Zugabe von Luft im Wäschersumpf CaSO_4 erzeugt werden kann.

In der nachgesetzten Waschstufe wird eine Flüssigkeit angesetzt, bestehend aus EDTA, das mit Natronlauge angesetzt und mit einer Karbonsäure versetzt wird, die eine Oxidation in diesem Waschwasser des dem SO_2 Wäscher nachgesetzten Wäscher zur NO_x -Waschung stark verhindert, um dadurch das

- 3 -

Eisen-II nicht zu Eisen-III aufoxidieren zu lassen. Dieses wird z.B. dadurch erreicht, indem Weinsäure und/oder Zitronensäure, also eine mehrbasische Karbonsäure, als Antioxidantie beim Ansetzen des Chelats mit zugegeben wird, die in der Waschflüssigkeit die Gewähr gibt, daß sehr wenig Eisen-II in die EDTA-Verbindung zu Eisen-III oxidiert wird.

Es wurde gefunden, daß bei Stabilisierung des pH-Wertes, vorzugsweise größer 6, das in der Waschflüssigkeit eingesetzte EDTA z.B. mit größer 10 g/l und etwa, je nach NOx-Belastung und nach dem Sauerstoffüberschuß im Rauchgas des jeweiligen Fossilkessels größer 2 g Weinsäure pro Liter zugegeben wird, und mit dieser so gebildeten Waschlösung, bestehend aus dem Waschwasser, der Natronlauge, dem EDTA oder NTA und der antioxidativ wirkenden Karbonsäure, vorzugsweise Weinsäure, es möglich ist, wirtschaftlich vertretbar eine preiswertere NOx-Ausscheidung aus dem Rohgasstrom zu ermöglichen, als es bisher mit Waschverfahren oder Katalysatoren möglich ist.

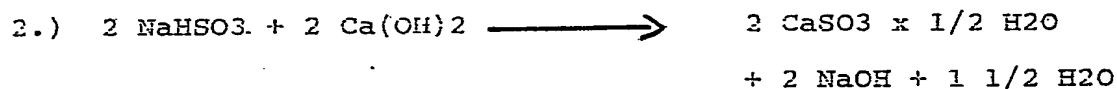
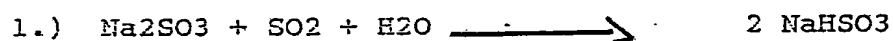
Nachstehend sind die chemischen Reaktionen für die HCl- und SO₂-Waschung dargestellt und weiterhin die Reaktionsgleichungen für die simultane SO₂- und NOx-Waschung, wobei erfindungsgemäß nur soviel SO₂ in die NOx-Abscheidestufe übergeleitet wird, wie es notwendig ist, um das erforder-

- 4 -

liche Alkali-Sulfit zu bilden, das als Reaktionsträger in der NO_x-Waschstufe erforderlich ist.

Erfindungsgemäß wird nicht, wie in der Literatur beschrieben, mit einem zwei- bis dreifachen Molüberschuß von SO₂ gegenüber NO_x diese Waschstufe betrieben, da hierbei zuviel Sulfit entsteht, das wirtschaftlich für das Verfahren nicht tragbar ist.

Reaktionsgleichungen:



Weiterhin wird entsprechend dem Sauerstoffüberschuß im Gas Natriumdithionit in kleinen Dosierungen zugegeben, um das negative Redox-Potential, gemessen gegen Calomel Elektrode dreimolig KCl bewertet, um größer minus 100 mV zu halten.

- 5 -

Durch die erfindungsgemäße Fahrweise ist das Natriumdithionit so geringfügig belastend, daß das zweistufige Verfahren, das in der Hauptwaschstufe die überwiegende Menge SO₂ und in der zweiten Waschstufe eine kleinere Menge SO₂ und NO_x auswäscht, nicht so aufwendig ist, daß es wirtschaftlich nicht vertretbar ist.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist anhand der Figur 1 und Figur 2 näher erläutert.

In diesen ist mit 1 der SO₂- und HCl-Wäscher, mit 2 der NO_x-Wäscher, mit 3 der aus der ersten Waschstufe abgeschiedene Gips, der z.B. im Wäschersumpf des ersten SO₂-Wäschers oxidiert wurde, bezeichnet.

Mit 4 ist eine Natronlaugebevorratung bzw. Natriumsulfit bzw. Natriumpyrosulfit dargestellt, die mit 5, d.h. mit EDTA oder WTA bei 6 im aufgabengerechten Mischungsverhältnis gemischt werden. Entsprechend dem Sauerstoffüberschuß im Rohgas und dem NO_x-Wert werden diese Stoffe gemischt und bei 7 dem Waschkreislauf 12 übergeben. Bei 7 ist eine die Oxidation hemmende Karbonsäure, vorzugsweise Weinsäure, bevorratet, die bei 8 der Waschflüssigkeit über-

- 6 -

geben wird.

Mit 9 ist der Natriumdithionitvorrat dargestellt, der bei 10 erfordernisgerecht, je nach Sauerstoffgehalt und NOx-Wert, der Waschflüssigkeit zugegeben wird.

Mit 11 wird das Abwasser der Oxidationsstufe 13 übergeben, die Oxidationsluft 14 sorgt bei einem pH-Wert von z.B. 3,5 für einen anfallenden Gips, der auf das Filter 15 übergeben wird, um bei 16 als ungebrannter, feuchter Gips abgegeben zu werden.

Die zur Gipswaschung notwendige Teilwassermenge wird der Eisenfällstufe 17 übergeben, und das aus dem Filter abgeschiedene Waschwasser wird als Filtratrücklauf zum Wischer 2 gepumpt.

Das Filtratwasser ist mit 18 bezeichnet. Das aus der Eisenfällstufe 17 ausgefällte Eisenhydroxyd 19 kann der Deponie übergeben werden oder aber auch im Gips belassen werden, wenn der Gips für bestimmte Zwecke dieses Eisen aufnehmen kann.

Das aus der Eisenfällstufe 17 gebildete überschüssige Wasser aus der Filterwaschung 15 wird der EDTA Fällstufe

- 7 -

20 übergeben. Hier wird durch Zugabe von Schwefelsäure 21 bei einer pH-Wert-Einstellung von etwa 1 bis 2 das EDTA gefällt 22 und als Rückführwasser 23 in den Prozeß-Waschkreislauf zurückgeführt.

Das aus dem Überlauf geklärte Wasser aus der EDTA-Fällstufe 22, mit 24 bezeichnet, wird vorzugsweise einer Biologie 25 übergeben.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wurde gefunden, daß der Natriumsulfatgehalt in der Waschlösung, gebildet durch Reduktion mittels Natriumsulfit des von der Eisen-II-Chelatlösung aufgenommenen Stickstoffmonoxids zu elementarem Stickstoff und Natriumsulfat vorzugsweise bis zur Sättigungsgrenze angereichert wird, wobei sich ergab, daß das zugegebene Reduktionsmittel wesentlich geringer an der Oxidation teilnimmt und infolgedessen aktiv erhalten bleibt, und mit z.B. weniger als 0,5 g Natriumdithionit-Zugabe pro Liter Waschflüssigkeit eine Auswaschung - Rohgasbelastung 1600 mg NO/m³ auf 100 mg NO/m³ - erzielt werden konnte bei einer Waschflüssigkeitsmenge von 3 l/m³ Rohgas.

Weiterhin wurde gefunden, daß die Waschflüssigkeit nicht nur mit einem entsprechend hohen Natriumsulfat-Gehalt,

- 8 -

sondern auch mit einer Verweilzeit des Gases von größer als 10 sec. im Wäscher zweckdienlich ist, wobei das Luft-Wassereinsprüh-Verhältnis - das sogenannte $L : G = 3 - 5 \text{ l/m}^3$ im Rohgas Anwendung findet.

Die Füllkörper-Schichthöhe sollte 8 - 10 m betragen, jedoch mindestens 50 % des Waschrohrvolumens sollte mit Kontaktflächen in der Ausführung von Füllkörpern gefüllt sein.

Das Natriumsulfat, das in der Waschflüssigkeit angereichert ist, sollte bei einer Rohgasbelastung von:

bis 500 mg NOx/m ³ und 5 - 8 % O ₂ -Gehalt im Gas =
30 - 40 g/l betragen,
500 - 800 mg NOx/m ³ und 5 - 8 % O ₂ -Gehalt im Gas =
40 - 60 g/l betragen,
800 - 1200 mg NOx/m ³ und 5 - 8 % O ₂ -Gehalt im Gas =
60 - 80 g/l betragen,
1200 - 2000 mg NOx/m ³ und 5 - 8 % O ₂ -Gehalt im Gas =
80 - 120 g/l betragen.

Weiterhin wird vorgeschlagen, daß zur Stabilisierung der Eisen-II-Ionen gegen Sauerstoffeingriff der Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Kohlendioxid zugegeben wird.

- 9 -

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird vorgeschlagen, daß in der letzten Waschstufe, die als eigentliche Rest-SO₂- und NO_x-Waschstufe bezeichnet wird, die Waschung nicht mit Kalkstein, Kalkhydrat und EDTA- oder NTA-Eisen-chelat durchgeführt wird, sondern daß sich hierzu eine Waschlösung bestens eignet, die mit Natronlauge auf einen pH-Wert um 7 gehalten wird und der EDTA- oder NTA-Eisen-chelat mit einer hemmenden Karbonsäure gemischt, z.B. Weinsäure, zugeführt wird. Wenn nicht genügend SO₂ zur Reduzierung des aufgenommenen NO über Bildung von Natriumsulfit zur Verfügung steht, wird erfindungsgemäß der Waschflüssigkeit Pyrosulfit zugesetzt.

Zur Einstellung eines negativen Redoxpotentials und zur Erhaltung von Fe-II-Chelat durch Verhinderung einer Oxidation über den Rauchgassauerstoff zu Fe-III-Chelat wird zusätzlich noch Natriumdithionit oder ein gleichwertig wirkendes Reduktionsmittel neben der Weinsäure zugesetzt, und zwar erfindungsgemäß so viel, daß je nach NO_x-Gehalt im Rohgas mindestens 20 g/l Natriumsulfit im Waschkreislauf zur Verfügung steht.

Dieser Alkalisulfitgehalt sollte bei NO_x-Werten im Rauchgas bis zu 800 mg NO_x im Rohgas eingestellt werden. Bei höheren NO_x-Konzentrationen im Rohgas soll-

- 10 -

te die Sulfit-Konzentration in der Waschflüssigkeit von 20 g/l auf bis zu max. 100 g/l Waschflüssigkeit erhöht werden, um NO_x-Belastungen von z.B. 2000 mg/Mm³ hinter z.B. Schmelzkammerkesseln weitgehendst mit Abscheidegraden von über 95 % auswaschen zu können, ohne wirtschaftlich nicht mehr vertretbare Natriumdithionitmengen zuführen zu müssen.

Um zu hohe Aufsalzungen zu vermeiden, wird eine geringe Menge der im Waschprozeß befindlichen erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit zur Aufbereitung und Rückgewinnung des EDTA's oder NTA's einer nachfolgenden Waschflüssigkeitsaufbereitung unterzogen.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 3 und Figur 4 näher erläutert.

In diesen ist mit 31 z.B. der HCl-Wäscher und/oder auch, je nach SO₂-Vorbelastung, ein HCl- und SO₂-Wäscher und mit 32 der NO_x- und SO₂-Wäscher bezeichnet. In diesem Wäscher wird soviel SO₂ gewaschen, daß sich ein erforderlicher Sulfitgehalt in der Waschlösung von größer 20 g/l entsprechend dem NO_x-Gehalt im Rauchgas gebildet hat.

Mit 33 ist der aus der ersten Waschstufe abgeschiedene

- 11 -

Gips dargestellt, der z.B. im Wäschersumpf der ersten SO₂-Wäscherstufe oxidiert wurde; mit 34 ist eine Natronlauge-Bevorratung und eine Natriumsulfit- bzw. Natriumpyrosulfit-Mischbehältereinrichtung dargestellt; mit 35 ist die EDTA- oder NTA-Mischvorrichtung bezeichnet, die bei 36 in einem aufgabengerechten Mischungsverhältnis gemischt wird und bei 37 dem Waschkreislauf 42 übergeben wird.

Bei 37a ist eine, die Oxidation hemmende Karbonsäure, vorzugsweise Weinsäure, bevorratet, die bei 38 der Waschflüssigkeit übergeben wird.

Mit 39 ist das Natriumdithionit bezeichnet, das bei 40 übergeben wird.

Mit 41 wird das Abwasser der Waschflüssigkeitsbehandlung 40a übergeben; hier wird bei 40b Kalkhydrat zugegeben, so daß die Waschlösung, die ja aus einer verdünnten Natronlauge, einem EDTA-Komplex-Chelat, besteht und zusätzliche Reduktions- und Oxidationshemmstoffe besitzt, in diesem Behälter 40a über die Entwässerungsstation 40c als Kalziumsulfid bzw. Kalziumsulfat gewandelt, z.B. mit 20 % Restfeuchte der Oxidationsstufe 43 übergeben.

Die Waschflüssigkeit aus der Entwässerungsstation 40c

BAD ORIGINAL

- 12 -

wird als 40d dem Waschflüssigkeitskreislauf der Waschstufe 32 zurückgeführt, so daß ein geringer Verlust an Waschflüssigkeit gegeben ist.

Die Oxidationsluft 44 sorgt bei einem pH-Wert von z.B. 3,5 für die Bildung von Gips, wobei der pH-Wert von z.B. ankommend mit 7 durch Schwefelsäure oder aber durch Säure aus dem Wäscher 31, gebildet aus der chlorhaltigen Waschstufe 31, als HCl-Wäscher bezeichnet, genutzt wird, um den pH-Wert auf z.B. 3,5 - 4 abzusinken. Der gebildete Gips wird über das Filter 45 bei 46 mit relativ geringer Feuchte von z.B. kleiner 3 % abgegeben, und die z.B. zur Gipsforschung notwendige Teilwassermenge wird der Eisen-Fällstufe 47 übergeben, und das aus dem Filter 45 abgeschiedene Wasser wird als Filtratwasser 48 dem Wäscher 32 ebenfalls zugeführt.

Das aus der Eisen-Fällstufe 47 ausgefällte Eisenhydroxid 49 kann einer Deponie übergeben werden oder aber auch in Gips belassen werden, da ja nur Restspuren vorhanden sind, und der Gips für bestimmte Zwecke dieses Eisen beinhalten kann.

Das aus der Eisen-Fällstufe 47 gebildete überschüssige geklärte Wasser aus der Filterwaschung 45 wird der EDTA-

- 13 -

Fällstufe 50 übergeben. Hier wird durch Zugabe von Schwefelsäure oder Salzsäure 51 bei einer pH-Wert-Einstellung von 1 - 2 das EDTA gefällt 53 und unter Zusatz von Eisen-II-Salzen als Eisen-II-Chelat mit Rückführwasser 53 in den Prozeßwaschkreislauf zurückgeführt (z.B. zum Wäscher 32).

Das aus dem Überlauf geklärte Wasser aus der EDTA-Fällstufe 52, mit 54 bezeichnet, kann erfindungsgemäß der Waschstufe 31 als Anmischwasser für Kalkstein und/oder Kalkhydrat Anwendung finden oder aber erfordernisgerrecht einer Biologie 55 übergeben werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird vorgeschlagen, daß ein Teilstrom der Waschflüssigkeit aus der zweiten Stufe wie folgt kontinuierlich regeneriert wird:

- a) Zugabe von Ca(OH)_2 mit Einstellung des pH-Wertes auf 11 bis 12, Ausfällen von Eisen-II- und Eisen-III-Hydroxid sowie Umwandlung von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 in CaSO_3 und CaSO_4 ,
- b) Abtrennen der ausgefällten Feststoffe,
- c) Spülen der Feststoffe mit frischem Wasser und Verdünnung auf 50 % Feststoffanteil sowie Einstellung des pH-Wertes auf etwa 4 durch Zugabe von Schwefelsäure und Oxidation des CaSO_3 zu

BAD ORIGINAL

- 14 -

- CaSO₄ durch Zugabe von Luft,
- d) Einstellung des pH-Wertes auf 0,8 bis 1,5 durch weitere Zugabe von Schwefelsäure und Auflösung des mit den Ca-Verbindungen ausgefällten Eisen III-Hydroxids zu Eisen II-Sulfat,
 - e) Abtrennen des CaSO₄ x H₂O als Nebenprodukt der Rauchgaswäsche,
 - f) Einstellung eines pH-Wertes von 0,5 bis 1 in einem Teilstrom der in Stufe b) anfallenden Flüssigkeit durch Zugabe von Salzsäure und Ausfällen von EDTA,
 - g) Abtrennen von EDTA und gesonderte Aufbereitung der Flüssigkeit,
 - h) Zusammenführen des zweiten Teilstromes aus der Stufe b), des Abwassers der Stufe e), des EDTA der Stufe g) und Einstellen eines pH-Wertes von etwa 6,5, Reduktion des Eisen III-Chelats zu Eisen II-Chelat durch Zugabe von Natriumdithionit - zur Herstellung einer regenerierten Waschlösung für die zweite Stufe der Rauchgaswäsche.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 5 näher erläutert.

Das Abwasser 62 aus dem Waschwasserkreislauf gemäß Figur 3 und Figur 4 wird einem Schwerkraftabscheider 61 zugeleitet.

BAD ORIGINAL

- 15 -

Gleichzeitig wird dem Abwasserstrom 62 über eine Mischkammer oder vor einer Mischpumpe 63a Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 63 zugegeben, um den pH-Wert des Abwassers auf pH 11 - 12 einzustellen. Dabei wird das Eisen als Eisen II / III Hydroxid gefällt, und aus den Natriumsulfat- und Natriumsulfitanteilen bilden sich die Feststoffe Kalziumsulfat und Kalziumsulfid, die im Schwerkraftabscheider bis zu 20 % eingedickt werden.

Die so eingedickten Feststoffe 66 werden über ein Bandfilter 64 entwässert, einem Oxidationsbehälter 65 zugeführt und mit Frischwasser 67 wieder auf 50 % Feststoffe pro l Wasser verdünnt, und durch Zugabe von Schwefelsäure 68 und Luft 68a werden bei einem pH-Wert ca. 4 die Kalziumsulfidanteile zu Kalziumsulfatdihydrat oxidiert.

Nach Beendigung der Oxidation wird der pH-Wert mittels Schwefelsäure auf pH 0,8 - 1,5 weiter abgesenkt, um das im Gips noch vorliegende Eisen-III-Hydroxid als Eisen-III-Sulfat anzulösen.

Anschließend wird der Gips über ein Bandfilter 76 entwässert.

BAD ORIGINAL

- 16 -

Der entwässerte Gips 77 wird ausgetragen und gelagert, und das Filtrat 78 mit dem gelösten Eisen-III-Sulfat wird einem Anmischbehälter 74 zugeführt.

Von der Filtratmenge 69 nach dem Bandfilter 64 wird eine bestimmte Filtratmenge 71 einer EDTA-Fällstation 70 zugeleitet und durch Salzsäurezugabe 72 auf einen pH-Wert von pH 0,5 - 1,0 eingestellt.

Das gefällte H₄-EDTA wird über ein Bandfilter 73 entwässert, einem Anmischbehälter 74 zugeleitet und mit der Eisen-III-Sulfatlösung zusammengeführt.

Zusätzlich wird dem Anmischbehälter 74 über die Leitung 81 eine Menge Filtratwasser nach dem Bandfilter 64 mit pH 11 - 12 zugeführt, bis sich der pH-Wert in der Eisen-III-Chelatlösung auf pH ca. 6,5 eingestellt hat.

Zur Reduktion der Eisen-III-Chelatlösung zu Eisen-II-Chelat wird dem Anmischbehälter 74 Natriumdithionit 83a als Reduktionsmittel zugegeben.

Nach erfolgter Reduzierung wird die Eisen-II-Chelatlösung über die Leitung 80 in den Waschkreislauf zurückgeführt.

- 17 -

Das Filtrat nach Bandfilter 73 wird als Abwasser 75 einer Biologie oder Eindampfanlage zugeführt.

Die Reduzierung des Eisen-III-Sulfates zu Eisen-II-Sulfat kann auch in einem Reduktionsbehälter 79, der dem Anmischbehälter 74 vorgelagert ist, durch Zusatz von Natriumdithionit 83 oder Eisenpulver 82 erfolgen.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird vorgeschlagen, daß dem zweiten Teilstrom der Flüssigkeit aus Stufe b) Eisen-II-Sulfat und daß EDTA der Stufe g) zugesetzt und bei einem pH-Wert von 6 bis 8 eine äquimolare Fe(II)-Chelat-Lösung erzeugt wird, die als frische Waschlösung der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche zugeführt wird.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 6 näher erläutert.

Ein Teilstrom des Waschwassers 91 der SO₂/NO_x-Entferrnung wird mittels Kalkmilch 92 in einem Mischer 93 zur Reaktion gebracht und in einem Schwerkraftabscheider 94 eine Eindickung der Feststoffe erreicht. Die Fällreaktion in 93 erfolgt vorzugsweise bei pH 11 - 12.

BAD ORIGINAL

- 18 -

Nach Filtration der Feststoffe mittels Bandfilter oder Zentrifuge 95 wird der Feststoff 96, bestehend aus CaSO_3 , CaSO_4 und $\text{Fe(II/III)-Hydroxid}$, unter Zugabe von Frischwasser 97, Schwefelsäure 98 und Luft 99 oxidiert zu $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, während das gesamte Eisen als Eisensulfat gelöst vorliegt. Diese Suspension 101 wird mittels Bandfilter oder Zentrifuge 102 filtriert, so daß das $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ 103 als verkaufsfähiges Produkt gewonnen wird. Das eisensulfat-haltige Filtrat 104 wird erfindungsgemäß nicht oder nur teilweise in den SO_2/NO_x -Absorptionsprozeß zurückgeführt, sondern für eine kraftwerkstypische Anwendung außerhalb der SO_2/NO_x -Entfernungsanlage vorgesehen oder separat aufgearbeitet. Das Filtrat 105 der pH 12-Fällung 93 enthält EDTA entsprechend der verwendeten Konzentration im Waschkreislauf der SO_2/NO_x -Absorption und wird mit frischem Fe(II)SO_4 107 in dem Maße versetzt, wie es zur Bildung eines $\text{Fe(II)-EDTA-Chelatkomplexes}$ erforderlich ist. Außerdem wird das aus einem Teil-Wasserstrom 109 mit H_2SO_4 oder HCl im Behälter 110 gefällte und mittels Bandfilter oder Zentrifuge 112 erzeugte H_4EDTA 113 in den Fe-Chelat-Herstellungsbehälter 116 gefördert und daraus gleichfalls $\text{Fe(II)-EDTA-Komplexlösung}$ mit einem pH-Wert von 6 - 8 hergestellt und diese in den SO_2/NO_x -Absorptionsprozeß zurückgeführt.

BAD ORIGINAL

- 19 -

Das Filtrat der H₄-EDTA-Fällung 114 wird neutralisiert und biologisch gereinigt oder einer Eindampf- oder Sprüh-trockneranlage 115 zugeführt.

Der feste Rückstand aus dieser Stufe 115 wird bei 300 - 600 Grad C, vorzugsweise 450 - 500 Grad C, thermisch behandelt 116, wonach ein verwertbares Endprodukt 117 anfällt, das zu 95 - 100 % aus Na₂SO₄ besteht.

Die Vorteile dieser Erfindung liegen darin, daß das Fe(II)/Fe(III)-haltige Filtrat der CaSO₃-Oxidationsstufe einer gesonderten Verwertung zugeführt wird und daß zum Ausgleich dieser Eisenabführung aus dem Absorptionskreislauf das billige Produkt Fe₂SO₄ x 7H₂O neu hinzugegeben wird. Dadurch wird auf einfache Weise stets eine hohe Fe(II)-Konzentration im Waschwasserkreislauf aufrecht erhalten, und die Dosierung von Natriumdithionit kann weiter reduziert oder völlig eingestellt werden.

In weiterer Ausgestaltung des vorbeschriebenen Verfahrensablaufes wird vorgeschlagen, daß in der Stufe c) anstelle von Luft eine Teilmenge Rauchgas zugesetzt wird, daß dabei SO₂ freigesetzt und Eisen III zu Eisen II reduziert wird und daß das mit SO₂ angereicherte Rauchgas in den Rauchgasstrom zurückgeführt wird.

BAD ORIGINAL

- 20 -

Mit dem freigesetzten SO₂ im Rauchgasstrom wird ein Gewichtsverhältnis SO₂ zu NO_x von 4 zu 1 eingestellt.

Durch den Zusatz von Rauchgas, das vor der Rauchgasentschwefelungsanlage entnommen wird anstelle von Oxidationsluft, entsteht eine reduzierende Phase, so daß das im Waschwasser befindliche Eisen-III zu Eisen-II reduziert wird. Das freigesetzte SO₂ wird über eine nicht weiter dargestellte Leitung aus dem Behälter 100 in die Rauchgasleitung zurückgeführt, so daß über die Zuführung 99 anstelle von Luft nunmehr die Rauchgasmengenzuführung erfolgt, wobei in Abhängigkeit von dieser Rauchgasmenge steuerbar soviel SO₂ freigesetzt wird, daß im Verhältnis von SO₂ zu NO_x etwa gewichtsmäßig auf 1 mg NO_x / 4 mg SO₂ im Rauchgasstrom der simultanen SO₂- und NO_x-Waschung zugeführt werden.

Hierdurch ist die Gewähr gegeben, daß insbesondere bei Schmelzkammerfeuerungen, bei denen das Verhältnis NO_x zu SO₂ vielfach bei 1 : 1 liegt, ohne Zugabe von Pyrosulfit durch diese erfindungsgemäße Führung des Rauchgases das Mengenverhältnis von NO_x zur SO₂-Belastung im Rauchgas steuerbar ist.

Vorteilhaft wird in der Stufe a) anstelle von Ca(OH)₂

- 21 -

Kalziumformiat oder ein Gemisch aus Kalziumformiat und Kalziumhydroxid zugesetzt. Auf diese Weise kann die Umsetzungsrate $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ zu $\text{CaSO}_3 + \text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ erheblich gesteigert werden und die Teilstrommenge erheblich minimiert werden unter Bildung von Natriumformiat, das wie die Natronlauge SO_2 absorbiert.

Bei genügend hoher Absenkung des pH-Wertes durch Schwefelsäure-Zugabe wurde gefunden, daß im Bereich von pH kleiner 3 überraschend Eisen-III zu Eisen-II reduziert wird. Durch diese Findung ist die Zugabe von zusätzlichen Reduktionsmitteln zur Wandlung von Eisen-III in Eisen-II fast oder je nach Bedarf von Eisen-II nicht mehr notwendig.

Weiterhin wurde gefunden, daß anstelle von Schwefelsäure andere Mittel zur Absenkung des pH-Wertes auf kleiner 3, vorzugsweise um 1,5, verwendet werden können, wobei die Reduktion von Fe-III zu Fe-II ohne Zugabe sonstiger Reduktionsmittel erfolgt. Es kann jedes Mittel Verwendung finden, das eine Absenkung des pH-Wertes herbeiführen kann.

Zur Optimierung des gesamten Reduktionsprozesses von Fe-III zu Fe-II durch Reduktionsmittelzugabe und intermediärer Reduktion bei niedrigem pH-Wert und damit zur Minimierung

BAD ORIGINAL

- 22 -

der Investitions- und Betriebskosten wurde gefunden, daß es von Vorteil ist, daß die Stufe c) chargenweise durchgeführt wird, daß der pH-Wert mittels Schwefelsäurezugabe auf 3,5 bis 4,2, vorzugsweise 4, eingestellt wird, daß durch Zugabe eines gasförmigen Oxidationsmittels eine partielle Oxidation des CaSO_3 zu CaSO_4 durchgeführt wird, daß eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 1,5 bis 2,5, vorzugsweise 2,0, durch Oxidation oder Zufuhr von Mineralsäure vorgenommen wird, wobei das nicht oxidierte CaSO_3 unter Bildung von SO_2 zerfällt und eine Reduktion von Fe-III zu Fe-II eintritt. Während der Reduktionsphase wird die Zugabe des gasförmigen Oxidationsmittels abgestellt und stattdessen SO_2 im Kreislauf gepumpt. CaSO_3 oxidiert zu 10 bis 90 %, vorzugsweise zu 50 %, wobei der Rest für eine Zersetzung unter SO_2 -Bildung zur Verfügung steht. Die partielle Oxidation und Zersetzung des CaSO_3 wird durch den pH-Wert gesteuert, wobei die Reaktionen in einem einzelnen Behälter oder in einer Behälterkaskade ablaufen. Als gasförmiges Oxidationsmittel wird Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Sauerstoff verwendet. Das SO_2 wird im Kreislauf geführt und anschließend in den Rauchgasstrom vor der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche eingeschleust. Das in dieser Stufe anfallende SO_2 und/oder SO_2 -haltiges Rauchgas wird im Kreislauf geführt. Das SO_2 -haltige Rauchgas wird vor und/oder nach dem Luft-

- 23 -

vorwärmer aus dem Rauchgasstrom entnommen. Das Verhältnis CaSO_3 oxidiert zu CaSO_3^- zersetzt wird in Abhängigkeit von einem vorgegebenen Wert für die Fe-III zu Fe-II Reduktion gesteuert. Die Stufe c) (Anspruch 12) wird bei 10 - 80 Grad C, vorzugsweise bei 50 Grad C, durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgt durch eine entsprechend gewählte Rauchgasentnahme nach Anspruch 28.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 7 näher erläutert.

Ein Teilstrom 121 des Waschkreislauf der SO_2 - und NO_x -Entfernung wird mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei pH 12 - pH 13 in einen Behälter 122 so gefällt, daß das gesamte Eisen als Hydroxid und Sulfit und Sulfat teilweise als CaSO_3 und CaSO_4 gefällt wird. Nach Filtration gelangt der Feststoff 123 in einen Reaktionsbehälter 124, wo durch Zugabe einer Mineralsäure 125, vorzugsweise Schwefelsäure, der pH-Wert von 3,3 bis 4,2, vorzugsweise 4,0, eingestellt wird, und durch Eindüsen von Luft oder Sauerstoff 126 das CaSO_3 partiell, vorzugsweise zu 50 %, zu CaSO_4 umgewandelt wird.

Da mit dieser Oxidation eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 1,5 - 2,5 verbunden ist, wird bei Erreichen eines pH-Wertes von 2,5 die Oxidationsluft abgestellt und

BAD ORIGINAL

- 24 -

somit erreicht, daß die gebildete Säure allein oder darüber hinaus zugegebene Säure infolge der Zersetzung von CaSO_3 SO_2 freisetzt, das in status nascendi besonders effektiv die Reduktion von Fe-III zu Fe-II bewirkt.

Zur weiteren Verbesserung der Reduktion wird freigesetztes SO_2 mittels eines Kreislaufgebläses 127 erneut in den Reaktionsbehälter gebracht und danach dem Rauchgas vor der SO_2 - und NO_x -Entfernungsstufe über Leitung 128 zugefügt. Des weiteren kann dieser SO_2 -Kreislauf so überlagert werden oder ersetzt werden, indem SO_2 -haltiges Rauchgas vor der SO_2 - und NO_x -Entfernungsstufe über Leitung 129 entnommen und durch den Reaktionsbehälter 124 geleitet wird, daß dieses enthaltene SO_2 zur Reduktion von Fe-III zu Fe-II beiträgt und die Absenkung des SO_2 -Partialdruckes in der Gasphase des Reaktionsbehälters bewirkt, so daß die SO_2 -Freisetzung aus CaSO_3 begünstigt ist. Die Entnahme des Rauchgases erfolgt wahlweise vor oder nach dem Luvo.

Der Vorteil dieser Prozeßführung liegt darin, daß für die Reduktion von Fe-III zu Fe-II nur eine Teilmenge von CaSO_3 , vorzugsweise 50 %, mit Mineralsäure unter Freisetzung von SO_2 bei Umgebungstemperatur oder vorzugsweise auf bis zu 50 Grad C erwärmt, zersetzt wird, während das nicht zersetzte CaSO_4

- 25 -

mit Luft oder Sauerstoff direkt zu $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ oxidiert wird, und somit die Zugabe von Mineralsäure reduziert ist.

Zur Optimierung der vorstehend beschriebenen Prozeßstufen wurde gefunden, daß die Fällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ besonders effektiv dadurch erfolgt, daß das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in fester Form besonders intensiv verrührt wird oder als Suspension mit Frischwasser und/oder Waschwasser des Absorptionskreislaufes zudosiert wird.

Des weiteren wurde gefunden, daß die Fällung von CaSO_3 begrenzt und die Fällung von CaSO_4 erhöht werden kann, wenn im Waschkreislauf eine SO_3 -Konzentration von 5 - 15 g/l und eine SO_4 -Konzentration von 30 - 30 g/l eingestellt wird. Des weiteren führt eine Zuführung von CO_2 -haltigen Rauchgas und/oder reinem CO_2 zu einer Absenkung des pH-Wertes infolge HCO_3 -Bildung und die damit verringerte OH -Konzentration bewirkt eine Verbesserung des Reaktionsablaufes im Sinne einer erhöhten Fällrate insbesondere an CaSO_4 .

Auf diese Weise gelingt es, das Ziel dieser Fällstufe - relativ geringe Fällung an Ca SO_3 nur in dem Maße, wie es für die nachfolgende Fe-III-Reduktion erforderlich ist und relativ hohe Fällung von CaSO_4 - technisch und ökonomisch attraktiv

BAD ORIGINAL

- 26 -

zu erreichen, da außerdem infolge des geringeren Anteiles von CaSO_3 gegenüber CaSO_4 und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eine bessere Filtration der Suspension möglich ist.

Erfahrungsgemäß enthält das bei der Waschwasserbehandlung gebildete CaSO_4 Spuren von Eisenoxid und ggf. anderen Spurenverunreinigungen, so daß der Weißheitsgrad des CaSO_4 beeinträchtigt sein kann.

Diese Erscheinung tritt besonders dann auf, wenn die erforderlichen Schritte der Waschwasseraufbereitung nicht vorschriftsmäßig durchgeführt werden.

Es ergibt sich, daß ein Überschuß an EDTA im Waschkreislauf dazu führt, daß Eisen oder andere kationische Spurenverunreinigungen komplex gebunden werden und so der Weißheitsgrad des CaSO_4 sichergestellt werden kann.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird vorgeschlagen, daß dem Teilstrom der Waschflüssigkeit ein kurzlebiges Dispergiermittel auf Polykarbonsäurebasis zugegeben wird, durch das die Ausfällung von CaSO_3 und CaSO_4 sowie Eisen-II- und Eisen-III-Hydroxiden verbessert wird, ohne die nachfolgenden Reaktionen der Waschwasseraufbereitung zu stören. Das saure Abwasser der EDTA-Fällung nach Stufe g) wird

BAD ORIGINAL

- 27 -

aufbereitet, indem stark angesäuerte Lösungen von Diathionaten und Salzen der Sulfonsäure, wie $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{NH}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$, bei erhöhter Temperatur und ggf. erhöhtem Druck zersetzt und in Sulfat und Sulfit umgewandelt werden. Das freigesetzte SO_2 wird als reduzierendes Agens für NO_x im Rauchgasstrom ausgenutzt. Durch Alkalisieren, Erhitzen und partielles Abdestillieren wird Ammoniak aus der Lösung entfernt. Das Ammoniak wird zu einer 25%igen Lösung aufkonzentriert. Weiterhin wird das Ammoniak mittels Schwefelsäure zu Ammonsulfat verarbeitet. Ein Teilstrom der Natriumsulfat enthaltenden Lösung wird in die Stufe c) (Anspruch 12) zurückgeführt und der andere Teilstrom wird in den Sumpf der ersten Stufe der Rauchgaswäsche eingebracht, wo infolge einer Reaktion zwischen dem CaCl_2 des Waschwassers der ersten Stufe und dem Na_2SO_4 des in den Sumpf eingebrachten Teilstroms in Gegenwart von H_2O $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und NaCl erzeugt werden.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 8 näher erläutert.

Vorab wird noch darauf hingewiesen, daß in weiterer Ausgestaltung des Verfahrensablaufes nach Figur 6 dem Waschwasserteilstrom 91 ein kurzlebige Dispergiermittel auf Polycarbonsäurebasis zugegeben werden kann, um die Absetzung

- 28 -

von $\text{CaSO}_3 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - und Fe-II/Fe-III-Hydroxid-Feststoffen zu erhöhen, ohne die nachträglich geschalteten Reaktionen zur Waschwasseraufbereitung zu stören. Das saure Filtrat aus der EDTA-Fällung 114 wird in einer Eindampf- oder Sprühtrockner-Anlage 115 behandelt, wodurch ein Feststoff entsteht, der nach weiterer thermischer Behandlung 116 zu einem reinen Endprodukt 117, bestehend aus 95 % - 100 % Natriumsulfat, aufgearbeitet wird.

Bei dem Verfahrensablauf nach Figur 8 wird für das Abwasser aus dem Vorratsbehälter 132 eine Aufschlußanlage 141 anstelle einer Eindampfanlage über Wärmetauscher 137, Durchlauferhitzer 152, Kreislauf- und Führungsleitungen 134, 135, 136, 138, 139, 140 sowie Schadstoffrückführungsleitungen 142 zum Rohgas geschaltet zur Umwandlung von Dithionaten und Salzen der Sulfonsäure, wie z.B. $\text{NaHS}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{Na}_2\text{S}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Sulfat und Sulfit dadurch ermöglicht, daß stark angesäuerte Lösungen solcher Salze, ohne oder mit Anwendung von Druck, eine gewisse Zeit erhitzt werden über Wärmetauscher 137 und 152 und sich dabei zersetzen.

Das dabei ggf. mit den Brüden entweichende SO_2 über Leitung 142 ist wieder verwertbar, z.B. als reduzierendes Agens für NO . Durch Alkalisieren, Erhitzen und partielles Abdestillieren

- 29 -

über die Leitung 143 läßt sich auch NH_3 aus der Lösung entfernen durch NaOH-Zugabe 144 im Stripper 145 und Dampf-Zugabe 146 und als handelsübliche wässrige Lösung 25 % über die Leitung 148 konzentrieren oder über ein Reaktionsgefäß 149 mittels Schwefelsäure als Ammonsulfat 151 gewinnen, wobei dann vom Abwasser, um die N + S-Salze verringert, ein Teilstrom 153 zur alkalischen Fällstufe 133 zurückgeführt wird und der Rest dem Sumpf der Vorwäsche zugeführt wird, wobei sich das Natriumsulfat des Wassers aus der Aufschlußanlage mit den CaCl_2 -Mengen des Wassers aus dem Vorwäscher umgesetzt und Kalziumsulfatdihydrat und Natriumchlorid gebildet wird.



Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird vorgeschlagen, daß das saure Abwasser der EDTA-Fällung nach Stufe g) unter Bildung von Na_2SO_4 eingedampft oder sprühgetrocknet wird, daß das Na_2SO_4 zur Bildung von NaOH und CaSO_4 in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche zurückgeführt wird und daß das Restprodukt der Eindampfung bzw. Sprühtrocknung thermisch nachbehandelt wird, wobei die anfallenden gasförmigen Produkte in den Rauchgasstrom eingeschleust und das anfallende restliche Na_2SO_4 in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche zurückgeführt wird.

BAD ORIGINAL

- 30 -

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 9 näher erläutert.

Das saure Filtrat 161 aus der EDTA-Fällstufe wird direkt oder nach Neutralisation in einer Eindampf- oder Sprühtrocknereinrichtung 162 stufenweise so eingedampft, daß reines Na_2SO_4 163 entsteht und ein Rückstand 164 aus Na_2SO_4 verbleibt, der Reste organischer Substanzen und S-N-Verbindungen enthält.

Das Na_2SO_4 wird zum Waschprozeß 168 direkt zurückgeführt und mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in einer Fällstufe CaSO_4 und NaOH gebildet. Der Rückstand 164 der Eindampfung wird bei 300 - 600 Grad C, vorzugsweise 450 - 550 Grad C, thermisch 165 nachbehandelt, wobei organisches Material und S-H-Verbindungen gasförmig als CO_2 , N_2 , SO_2 , SO_3 entweichen und in den Rauchgasweg 169 geführt werden. Das zurückbleibende Na_2SO_4 166 wird gemeinsam mit den reinen Na_2SO_4 163 aus der Eindampfung in den Waschprozeß zurückgeführt. Die gasförmigen Verbindungen werden dem heißen Rauchgas im Kessel oder dem teilweise abgekühlten Rauchgas vor der SO_2 -Wäsche zugegeben, wodurch das SO_2 und SO_3 zu CaSO_4 gebunden werden.

Die Vorteile dieser Erfindung liegen darin, daß vom

BAD ORIGINAL

- 31 -

Simultan-SO₂-NO_x-Waschverfahren kein Abwasser in den Vorfluter abgegeben wird und alle salzartigen Komponenten des Abwassers aus der H₄EDTA-Fällung zu verwertbaren Produkten innerhalb des Gesamtprozesses eingesetzt werden.

Die Deponie von Produkten entfällt somit.

Eine Reduzierung von NO_x-Belastungen in Rauchgasen kann elektrochemisch so vorgenommen werden, daß der Waschflüssigkeit Salze zugeführt werden, die mit Stickstoffmonoxid Komplexe wie Eisennitrosylkomplexe bilden, welche unter Beimischung von Ameisensäure zu Ausfällverhinderungen von Eisen-III-Hydroxid an einer potentiostatisch geschalteten Kathode zu Elementarstickstoff und Wasser reduziert werden.

Um das Ausfällen und die Reduzierung von Eisen-II zu verhindern wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, Weinsäure und/oder Zitronensäure in der Waschflüssigkeit während der NO_x-Reduzierung zu nutzen. Dies zeigt gegenüber der Verwendung von Ameisensäure wesentliche Vorteile bezüglich der Komplexerhaltung des Redoxpotentials.

Es ist gefunden worden, daß z.B. bei 600 mg NO_x zur Reduzierung auf 200 mg NO_x, vorzugsweise 1,5 - 2 g/l Wein-

- 32 -

säure und/oder Zitronensäure Anwendung finden.

Bei höheren NOx-Werten, z.B. bei 1000 - 2000 mg, ist je nach NOx-Anstieg im Rohgas dem Waschwasser entsprechend mehr Zitronensäure und/oder Weinsäure zuzusetzen, vorzugsweise zwischen 2 - 5 g/l.

Um NOx-Abscheidungen hinter bereits installierten Rauchgaswäschern zur SO₂-Abscheidung durchführen zu können wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, nicht eine besondere Stufe in Form eines Wäschers hinter einer bereits installierten SO₂-Waschung anzusetzen, sondern bereits installierte sog. Reingaskanalführungen als Wäscher zu benutzen, wobei diese Kanäle in horizontaler oder vertikaler Ausführung Anwendung finden können. Somit werden die sog. Roh- und/oder Reingaskanäle als Waschrohre genutzt, in die Tropfenfänger eingesetzt werden. Das aus den Tropfenfängern abgeleitete Wasser wird einer Filteranlage zugeführt und in dieser von Feststoffen getrennt. Aus dieser wird das Wasser einer Elektrolyse und von dieser mit entsprechend ausgerüstetem Redox-Potential einem Regenerationsbehälter zugeführt. Im Regenerationsbehälter wird eine entsprechende Verweilzeit vorgesehen, die abhängig von dem notwendigen Auswaschgrad vorgegeben ist, wobei das Redox-Potential negativ bezogen auf Calomel mit 3-molarer KCl-Lösung zu sehen ist und vom

BAD ORIGINAL

- 33 -

Sauerstoffanteil des Rauchgases in der Reduktionsphase nicht negativ beeinflusst wird. Die Waschstrecke wird über eine Pumpe über Waschwasserdüsen mit der entsprechenden Waschflüssigkeit aus dem Redox-Behälter bedüst. Aus dem Waschsystem wird der SO₂-Waschung eine vorgegebene Teilwassermenge der Elektrolyse überführt. Die Waschflüssigkeit wird zur Eliminierung der sauren Tropfen aus dem vorgeschalteten Waschsystem neutral bis alkalisch gefahren. Die Reduktion findet im Redox-Behälter statt und wird ohne Beeinflussung von Sauerstoff aus dem Rauchgas durchgeführt.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 10 näher erläutert.

Es ist bezeichnet mit 171 das Rohgas, das von einem Wäscher kommt oder aber von einem NO_x-Erzeuger, mit 172 der Rohgaskanal der als gleichzeitiges Waschrohr ausgebildet ist, mit 173 das zugeführte Waschwasser, mit 174 der Tropfenabscheider, der im Rohgaskanal angeordnet ist, mit 175 die Elektrolyse, die das Waschwasser aus dem Waschrohr und dem Tropfenfänger aufnimmt, wobei das Waschwasser vorher über einen Filter 179 geleitet wird, so daß es über eine Pumpe 180 zur Tropfenabscheidung 174 benutzt werden kann.

Selbstverständlich kann das Wasser auch von der Pumpe 176

BAD ORIGINAL

- 34. -

abgenommen werden, je nach Redox-Potential, das zur Spülung des Tropfenabscheiders und zur Waschung der Gase für notwendig erachtet wird.

Mit 176 ist eine Pumpe dargestellt, die erfindungsgemäß das in der Elektrolyse vorbehandelte Wasser mit einem Minus-Potential gegenüber Calomel in 3-molarer Lösung dem Regenerationsbehälter 177 mit gewünschter Verweilzeit zupumpt, und hier wird nach der Regeneration von Eisen-III zu Eisen-II über die Pumpe 178 in Waschwasserdüsen 173 praktisch im Kreislaufverfahren die Waschflüssigkeit zur NOx-Waschung aufgegeben.

Die Düsenebenen können je nach Größe des Systems mehrstufig und mehrdüsig ausgebildet sein - und Tropfenfänger und dergleichen als Strömungsgleichrichter oder Kontakteinbauten ausgebildet sein.

Die Erfindung liegt darin begründet, daß das Waschwasser, das mit EDTA in der Elektrolyse oder einem der Elektrolyse vorgeschalteten Behälter gemischt wird, nach der Elektrolyse einem Regenerationsbehälter zur Eisen-II-Bildung zugeführt wird, und erst dann, nach der Regeneration, nach einer bestimmten Verweilzeit, je nach Größe der Anlage und der Waschwassermenge, über die Pumpe 178 dem Waschsystem ins-

BAD ORIGINAL

- 35 -

gesamt zugeführt wird.

Es kann auch die Elektrolyse im Bypass zum Regenerationsbehälter 177 geführt werden.

Ein weiterer erfindungsgemäßer Gedanke wird darin gesehen, daß aus dem Waschprozeß 181 z.B. zur SO₂-Waschung ein Teil des Waschwassers als Abwasser abgegeben werden muß, der der Elektrolyse 175 übergeben wird und hier elektrolytisch zersetzt wird. Dabei entstehen Wasserstoff, Sauerstoff, Chlorgas, Salpetersäure und Schwefelsäure sowie kathodisch und/oder anodisch abgeschiedene Kristalle.

Diese Stoffe können, je nach Mengenanfall, gewonnen und einer weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Es ist somit gesichert, daß die sonst hinter der Rauchgasentschwefelung anfallenden sauren Tropfen insbesondere im Kaminen und auch nach dem Auswurf über Kamine und/oder Kühltürme keine Schäden verursachen können.

Durch diese Nachschaltung einer NO_x-Waschung in erfindungsgemäßer pH-Wert-Steuerung, neutral bis alkalisch, werden die scharfen Säuretropfen eliminiert.

- 36 -

Weiterhin ist in der Führung des Waschwassers der reduktive Teil sauerstoffarm eingebunden, d.h. die Reduktion wird nicht durch Sauerstoff aus dem Gas negativ beeinflusst.

- 37 -

P a t e n t a n s p r ü c h e .

Anspruch 1:

Verfahren zur Abscheidung von HCl, SO₂ und NO_x aus den Rauchgasen von mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kesseln von Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen od.dgl., dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe HCl und weitgehend auch SO₂ und in einer zweiten Stufe NO_x und das restliche SO₂ ausgewaschen werden, daß die Waschflüssigkeit der ersten Stufe Kalkstein oder Kalkhydrat sowie eine die Oxidation von CaSO₃ zu CaSO₄ nicht hindernde Kohlensäure enthält, und die Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Natronlauge, TCCA und/oder WVA sowie eine die Oxidation von CaSO₃ zu CaSO₄ hemmende Kohlensäure und schließlich noch Natriumdithionid, Natriumsulfit und/oder Pyrosulfit enthält.

Anspruch 2:

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe vorzugsweise Ameisensäure verwendet wird.

BAD ORIGINAL

- 38 -

Anspruch 3:

Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe vorzugsweise Weinsäure verwendet wird.

Anspruch 4:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser aus dem SO₂ und NO_x-Wäscher (2) einer Oxidationsstufe (13) übergeben wird, in der durch Zugabe von Luft oder Sauerstoff eine Oxidation erzeugt wird, die bei (16) über einen Filter (15) nassen Gips bei einer Restfeuchte von ca. 10 % ausschleust, und das aus dem Gips herausfiltrierte Wasser (18) als Filtratrücklauf dem Wäscher (2) zugeführt wird, wobei die Waschwassermenge zur Spülung des Gipses einer Eisenfällstufe (17) übergeleitet wird, in der durch pH-Wert-Anhebung eine Eisenfällung von Eisenhydroxid (19) eingeleitet wird, und das aus der Eisenfällstufe überschüssige Wasser einer EDTA-Fällstufe (20) übergeben wird, in der durch Zugabe von H₂SO₄ - mit (21) bezeichnet - das EDTA in den Prozeß zurückgeführt werden kann und das geklärte Wasser (24) in einer Biologie (25) überleitend umweltneutral dann zur Verfügung steht oder aber als Anmischwasser für

BAD ORIGINAL

- 39 -

das Anmischen von Kalkstein und/oder Kalkhydrat in der Waschstufe (1) oder (2) Anwendung finden kann.

Anspruch 5:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumsulfatkonzentration im Waschwasser der zweiten Stufe nahe der Sättigung, mindestens aber um 200 g/l eingestellt ist.

Anspruch 6:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumsulfatkonzentration im Waschwasser der zweiten Stufe bei einem Sauerstoffgehalt im Rauchgas von 5 bis 8 % proportional zum NOx-Gehalt im Rauchgas zwischen 500 und 2000 ng/m³ mit 30 bis 120 g/l eingestellt wird.

Anspruch 7:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Rauchgase im Wäscher der zweiten Stufe mindestens 10 sec. beträgt und daß ein Verhältnis Waschflüssigkeit zu Rauchgas von 3 bis 5 l/m³ eingehalten wird.

BAD ORIGINAL

- 40 -

Anspruch 8:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß das Wäscher-Volumen zumindest 50 % durch Füllkörper ausgefüllt ist.

Anspruch 9:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß der Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Kohlendioxid zugegeben wird.

Anspruch 10:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom der Waschflüssigkeit aus der zweiten Stufe wie folgt kontinuierlich regeneriert wird:

- a) Zugabe von Ca(OH)_2 und Umwandlung von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 in CaSO_3 und CaSO_4 ,
- b) Abtrennen eines $\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ -Gemisches und Rückführung des Abwassers in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche,
- c) Zugabe von Sauerstoff und H_2SO_4 oder Wasch-

BAD ORIGINAL

- 41 -

- Flüssigkeit der ersten Stufe der Rauchgaswäsche zum $\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ -Gemisch und Oxidation des CaSO_3 -Anteils zu CaSO_4 bei abgesenktem pH-Wert,
- d) Abtrennen des CaSO_4 und Rückführung des Abwassers in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche,
 - e) Spülen des CaSO_4 mit frischem Wasser und Abtrennen des CaSO_4
 - f) Anheben des pH-Wertes im Spülwasser, Ausfällen und Abtrennen von Eisenhydroxid,
 - g) Zugabe von H_2SO_4 zum Spülwasser, Ausfällen und Abtrennen von EDTA,
 - h) Rückführung des Spülwassers in die erste Stufe der Rauchgaswäsche.

Anspruch 11:

Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülwasser der Stufe g) einer gesonderten Aufbereitung zugeführt wird.

Anspruch 12:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom der Waschflüssigkeit aus der zweiten Stufe wie folgt kontinuierlich regeneriert wird:

BAD ORIGINAL

- 42 -

- a) Zugabe von Ca(OH)_2 mit Einstellung des pH-Wertes auf 11 bis 12, Ausfällen von Eisen II- und Eisen III-Hydroxid sowie Umwandlung von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 in CaSO_3 und CaSO_4 ,
- b) Abtrennen der ausgefällten Feststoffe,
- c) Spülen der Feststoffe mit frischem Wasser und Verdünnung auf 50 % Feststoffanteil sowie Einstellung des pH-Wertes auf etwa 4 durch Zugabe von Schwefelsäure und Oxidation des CaSO_3 zu CaSO_4 durch Zugabe von Luft,
- d) Einstellung des pH-Wertes auf 0,8 bis 1,5 durch weitere Zugabe von Schwefelsäure und Auflösung des mit den Ca-Verbindungen ausgefällten Eisen III-Hydroxids zu Eisen II-Sulfat,
- e) Abtrennen des $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Nebenprodukt der Rauchgaswäsche,
- f) Einstellung eines pH-Wertes von 0,5 bis 1 in einem Teilstrom der in Stufe b) anfallenden Flüssigkeit durch Zugabe von Salzsäure und Ausfällen von EDTA,
- g) Abtrennen von EDTA und gesonderte Aufbereitung der Flüssigkeit,
- h) Zusammenführen des zweiten Teilstromes aus der Stufe b), des Abwassers der Stufe e), des EDTA der Stufe g) und Einstellen eines pH-Wertes von etwa 6,5, Reduktion des Eisen III-Chelats zu

BAD ORIGINAL

- 43 -

Eisen II-Chelat durch Zugabe von Natriumdithionid zur Herstellung einer regenerierten Waschlösung für die zweite Stufe der Rauchgaswäsche.

Anspruch 13:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit der Stufe g) biologisch aufbereitet wird.

Anspruch 14:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit der Stufe g) thermisch aufbereitet wird, wobei Natriumsulfat als Produkt anfällt.

Anspruch 15:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem zweiten Teilstrom der Flüssigkeit aus Stufe b) Eisen II-Sulfat und das EDTA der Stufe g) zugesetzt und bei einem pH-Wert von 6 bis 8 eine äquimolare Fe(II)-Chelat-Lösung erzeugt wird, die als frische Waschlösung der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche zugeführt wird.

- 44 -

Anspruch 16:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe c) anstelle von Luft eine Teilmenge Rauchgas zugesetzt wird, daß dabei SO₂ freigesetzt und Eisen III zu Eisen II reduziert wird und daß das mit SO₂ angereicherte Rauchgas in den Rauchgasstrom zurückgeführt wird.

Anspruch 17:

Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem freigesetzten SO₂ im Rauchgasstrom ein Gewichtsverhältnis SO₂ zu NO_x von 4 zu 1 eingestellt wird.

Anspruch 18:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe a) anstelle von Ca(OH)₂ Kalziumformiat oder ein Gemisch aus Kalziumformiat und Kalziumhydroxid zugesetzt wird.

Anspruch 19:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert in der Stufe c) durch Zugabe von Schwefelsäure

- 45 -

auf kleiner 3, vorzugsweise um 1,5, eingestellt und daß gleichzeitig FeIII zu FeII reduziert wird.

Anspruch 20:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von Schwefelsäure andere Mittel zur Absenkung des pH-Wertes auf kleiner 3, vorzugsweise um 1,5, verwendet werden und daß die Reduktion von FeIII zu FeII ohne Zugabe sonstiger Reduktionsmittel erfolgt.

Anspruch 21: -

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe c) chargenweise durchgeführt wird, daß der pH-Wert mittels Schwefelsäurezugabe auf 3,5 bis 4,2, vorzugsweise 4, eingestellt wird, daß durch Zugabe eines gasförmigen Oxidationsmittels eine partielle Oxidation des CaSO_3 zu CaSO_4 durchgeführt wird, daß eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 1,5 bis 2,5, vorzugsweise 2, durch Oxidation oder Zufuhr von Mineralsäure vorgenommen wird, wobei das nicht oxidierte CaSO_3 unter Bildung von SO_2 zerfällt und eine Reduktion von FeIII zu FeII eintritt.

- 46 -

Anspruch 22:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß während der Reduktionsphase die Zugabe des gasförmigen Oxidationsmittels abgestellt und stattdessen SO₂ im Kreislauf gepumpt wird.

Anspruch 23:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß CaSO₃ zu 10 bis 90 %, vorzugsweise zu 50 %, oxidiert und der Rest für eine Zersetzung unter SO₂-Bildung zur Verfügung steht.

Anspruch 24:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die partielle Oxidation und Zersetzung des CaSO₃ durch den pH-Wert gesteuert wird und daß die Reaktionen in einem einzelnen Behälter oder in einer Behälterkaskade ablaufen.

Anspruch 25:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß als gasförmiges Oxidationsmittel Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Sauerstoff verwendet wird.

BAD ORIGINAL

- 47 -

Anspruch 26:

Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das SO₂ im Kreislauf geführt und anschließend in den Rauchgasstrom vor der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche eingeschleust wird.

Anspruch 27.

Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das in dieser Stufe anfallende SO₂ und/oder SO₂-haltige Rauchgas im Kreislauf geführt wird.

Anspruch 28:

Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das SO₂-haltige Rauchgas vor und/oder nach dem Luftvorwärmer aus dem Rauchgasstrom entnommen wird.

Anspruch 29:

Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis CaSO₃ oxidiert zu CaSO₃ zersetzt in Abhängigkeit von einem vorgegebenen Wert für die FeIII zu FeII Reduktion gesteuert wird.

BAD ORIGINAL

- 48 -

Anspruch 30:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe c) (Anspruch 12) bei 10 bis 80 Grad C, vorzugsweise bei 50 Grad C, durchgeführt wird und daß die Temperaturregelung durch entsprechend gewählte Rauchgasentnahme nach Anspruch 28 erfolgt.

Anspruch 31:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß in der Waschflüssigkeit für die zweite Stufe der Rauchgaswäsche eine Sulfitkonzentration von 5 bis 15 g/l und eine Sulfatkonzentration von 30 bis 80 g/l eingestellt wird und daß in einem Teilstrom der Waschflüssigkeit durch Zugabe von Ca(OH)_2 eine Ausfällung von CaSO_3 und CaSO_4 herbeigeführt wird.

Anspruch 32:

Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß während des Fällvorganges Rauchgas und/oder CO_2 eingeleitet wird.

- 49 -

Anspruch 33:

Verfahren nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, daß $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in fester Form oder als Suspension in Frischwasser und/oder Waschflüssigkeit der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche zugegeben wird.

Anspruch 34:

Verfahren nach Anspruch 31 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß entweder der gesamten Waschflüssigkeit der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche oder aber nur dem Teilstrom EDTA oder NTA zugegeben wird.

Anspruch 35:

Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe an EDTA oder NTA größer ist als für eine 1 zu 1 molare Fe/Chelat-Bildung erforderlich ist.

Anspruch 36:

Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich noch an anderer Stelle der Waschwasseraufbereitung EDTA oder NTA zugesetzt wird.

BAD ORIGINAL

- 50 -

Anspruch 37:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Teilstrom der Waschflüssigkeit ein kurzlebige Dispergiermittel auf Polykarbonsäurebasis zugegeben wird, durch das die Ausfällung von CaSO_3 und CaSO_4 sowie Eisen II- und Eisen III-Hydroxiden verbessert wird, ohne die nachfolgenden Reaktionen der Waschwasseraufbereitung zu stören.

Anspruch 38:

Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Abwasser der EDTA-Fällung nach Stufe g) aufbereitet wird, indem stark angesäuerte Lösungen von Diathonaten und Salzen der Sulfonsäure wie $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{NH}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ bei erhöhter Temperatur und ggf. erhöhtem Druck zersetzt und in Sulfat und Sulfit umgewandelt werden.

Anspruch 39:

Verfahren nach Anspruch 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, daß das freigesetzte SO_2 als reduzierendes Agens für NO_x im Rauchgasstrom ausgenutzt wird.

Anspruch 40:

Verfahren nach Anspruch 37 oder einem der vorhergehenden,

BAD ORIGINAL

- 51 -

dadurch gekennzeichnet, daß durch Alkalisieren, Erhitzen und partielles Abdestillieren Ammoniak aus der Lösung entfernt wird.

Anspruch 41:

Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniak zu einer 25%igen Lösung aufkonzentriert wird.

Anspruch 42:

Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniak mittels Schwefelsäure zu Ammonsulfat verarbeitet wird.

Anspruch 43:

Verfahren nach Anspruch 37 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom der Natriumsulfat enthaltenden Lösung in die Stufe c) (Anspruch 12) zurückgeführt und der andere Teilstrom in den Sumpf der ersten Stufe der Rauchgaswäsche eingebracht wird, wo infolge einer Reaktion zwischen dem CaCl_2 des Waschwassers der ersten Stufe und dem NaSO_4 des in den Sumpf eingebrachten Teilstroms in Gegenwart von H_2O $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und NaCl erzeugt werden.

BAD ORIGINAL

- 52 -

Anspruch 44:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Abwasser der EDTA-Fällung nach Stufe g) unter Bildung von Na_2SO_4 eingedampft oder sprühgetrocknet wird, daß das Na_2SO_4 zur Bildung von NaOH und CaSO_4 in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche zurückgeführt wird und daß das Restprodukt der Eindampfung bzw. Sprühtrocknung thermisch nachbehandelt wird, wobei die anfallenden gasförmigen Produkte in den Rauchgasstrom eingeschleust und das anfallende restliche Na_2SO_4 in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche zurückgeführt wird.

Anspruch 45:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, zur elektrochemischen Reduzierung von NO_x -Belastungen in Rauchgas, dadurch gekennzeichnet, daß der Waschflüssigkeit Weinsäure und/oder Zitronensäure zugesetzt wird.

Anspruch 46:

Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz der Säure vorzugsweise je nach NO_x -Belastung von z.B. 600 - 2000 mg zwischen 2 bis 4 g/l vorgenommen

BAD ORIGINAL

- 53 -

wird.

Anspruch 47:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die sogenannten Roh- und/oder Reingaskanäle (172) als Waschrohre genutzt werden, in die Tropfenfänger (174) eingesetzt werden, und das aus den Tropfenfängern (174) abgeleitete Wasser einer Filteranlage (179) zugeführt wird, hier, von Feststoffen getrennt, einer Elektrolyse (175) und von dieser mit entsprechend ausgerüsteten Redox-Potential einem Regenerationsbehälter (177) zugeführt wird, im Regenerationsbehälter (177) ist eine entsprechende Verweilzeit vorgegeben, die abhängig von dem notwendigen Auswaschgrad vorgegeben ist, wobei das Redox-Potential negativ bezogen auf Calomel mit 3-molarer KCl-Lösung zu sehen ist und vom Sauerstoffanteil des Rauchgases in der Reduktionsphase nicht negativ beeinflusst wird, wobei die Waschstrecke über eine Pumpe (178) über Waschwasserdüsen (173) mit der entsprechenden Waschflüssigkeit aus dem Redox-Behälter (177) bedüst wird.

Anspruch 48:

Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Waschsystem (181) der SO₂-Waschung eine vorgegebene

BAD ORIGINAL

- 54 -

Teilwassermenge der Elektrolyse (175) überführt wird.

Anspruch 49:

Verfahren nach Anspruch 47 oder ~~48~~, dadurch gekennzeichnet,
daß die Waschflüssigkeit neutral bis alkalisch gefahren
wird.

Anspruch 50:

Verfahren nach Anspruch 47 oder einem der vorhergehenden,
daß die Reduktion im Regenerationsbehälter (177) durchgeführt
wird.

BAD ORIGINAL /

Fig. 1

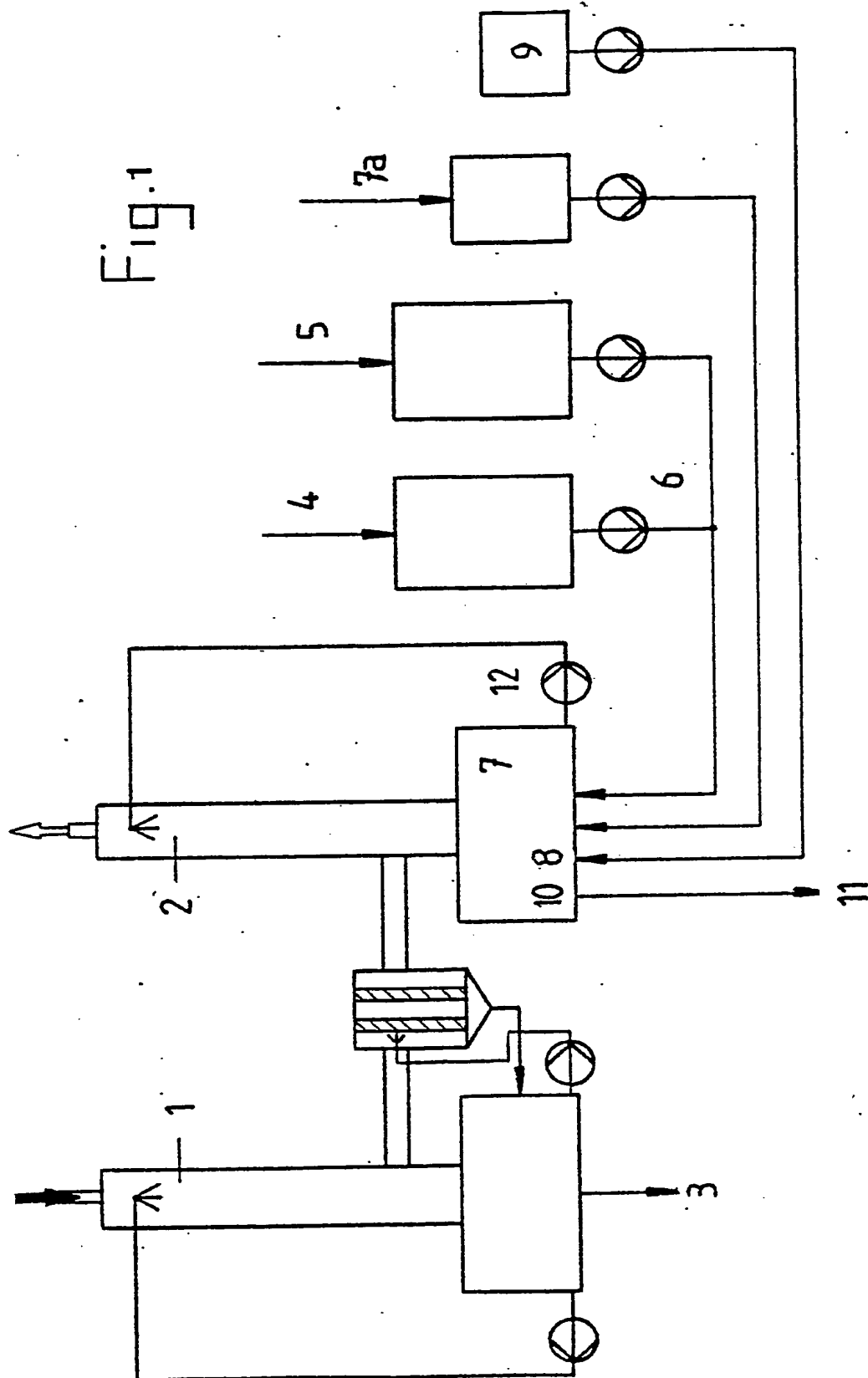
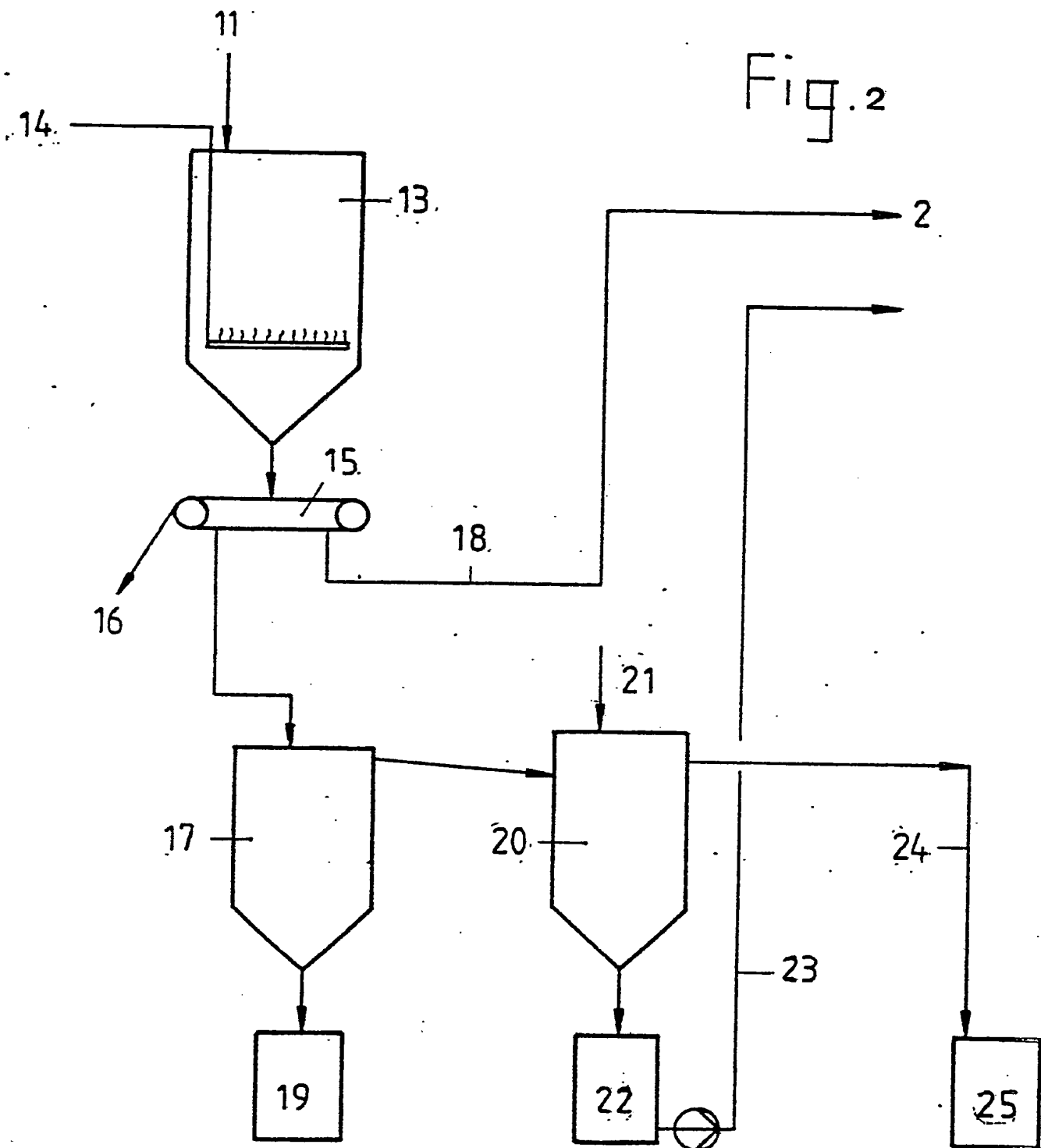
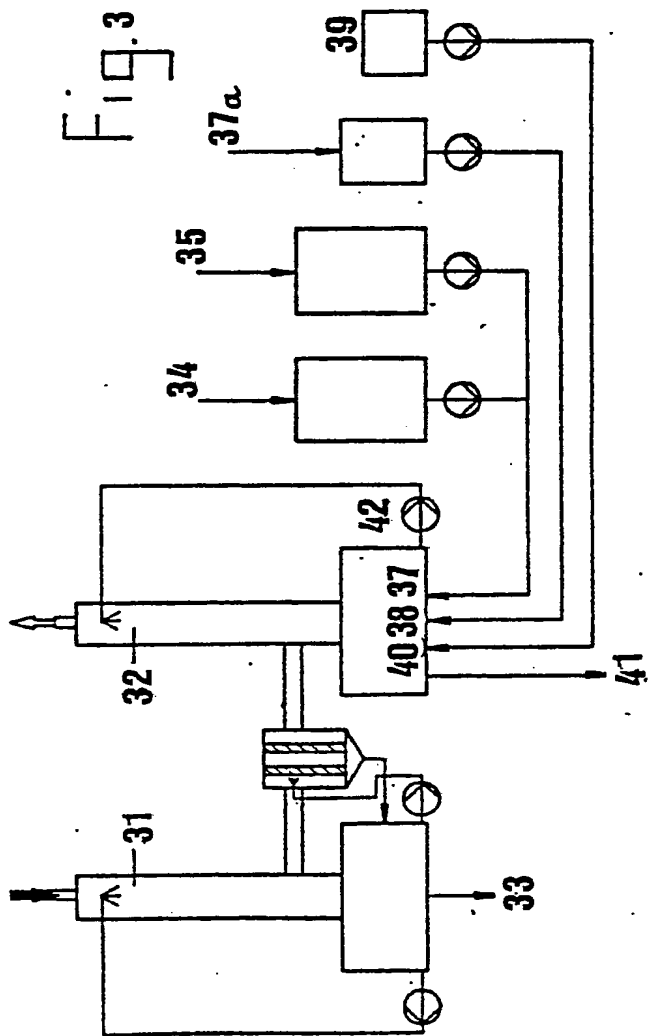
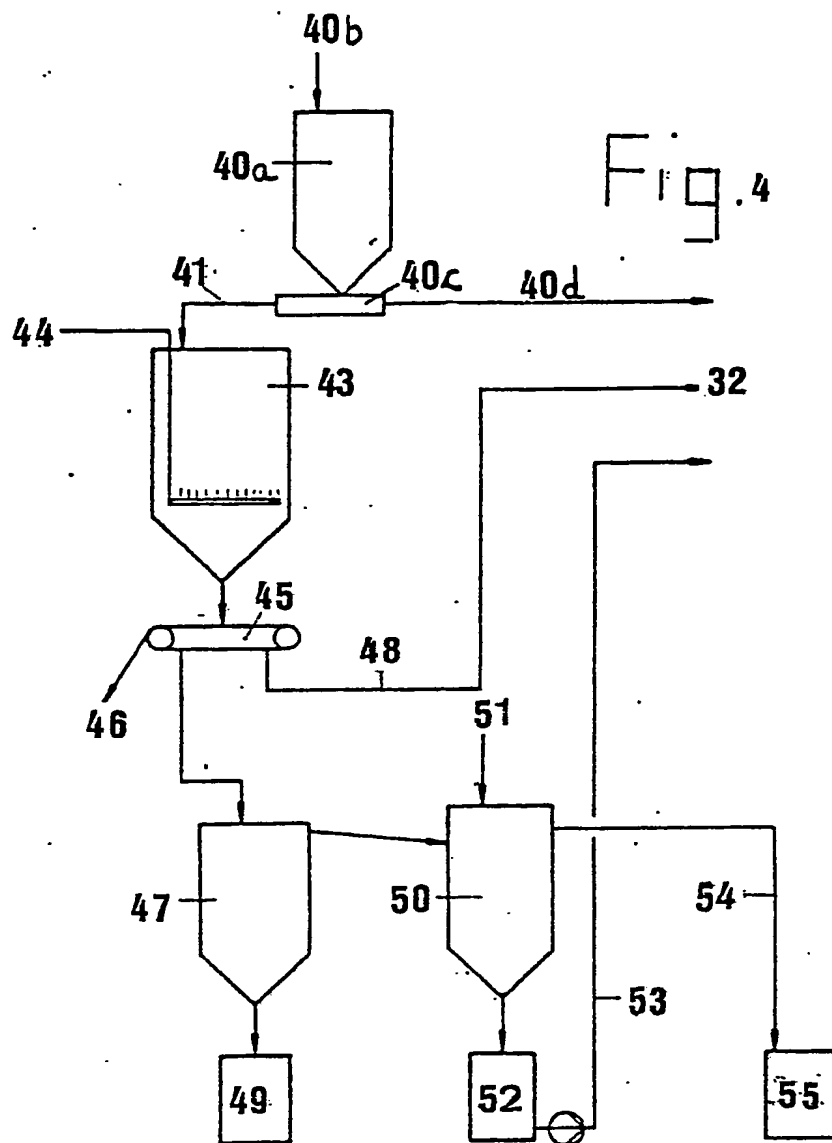


Fig. 2







5/10

Fig. 5

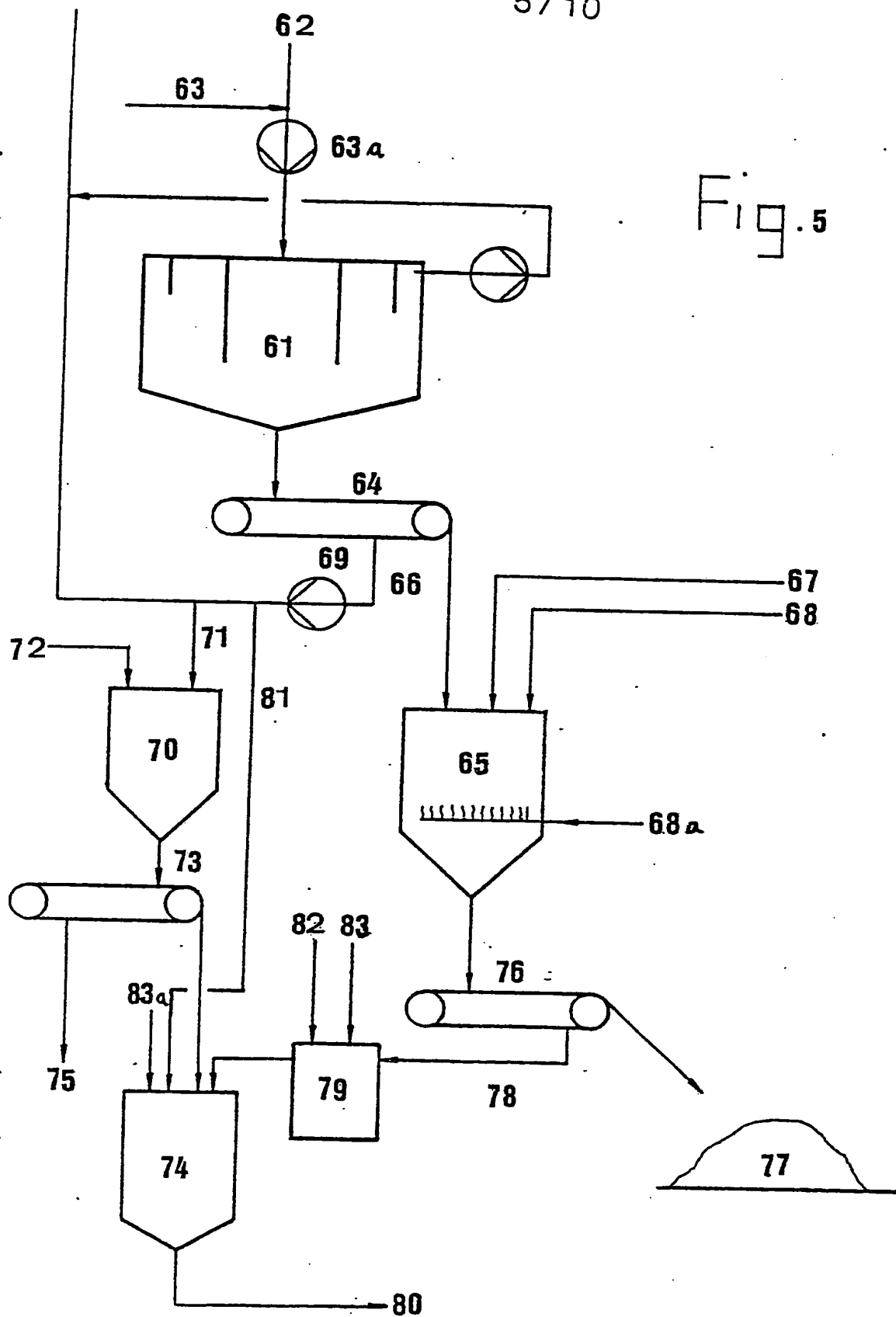
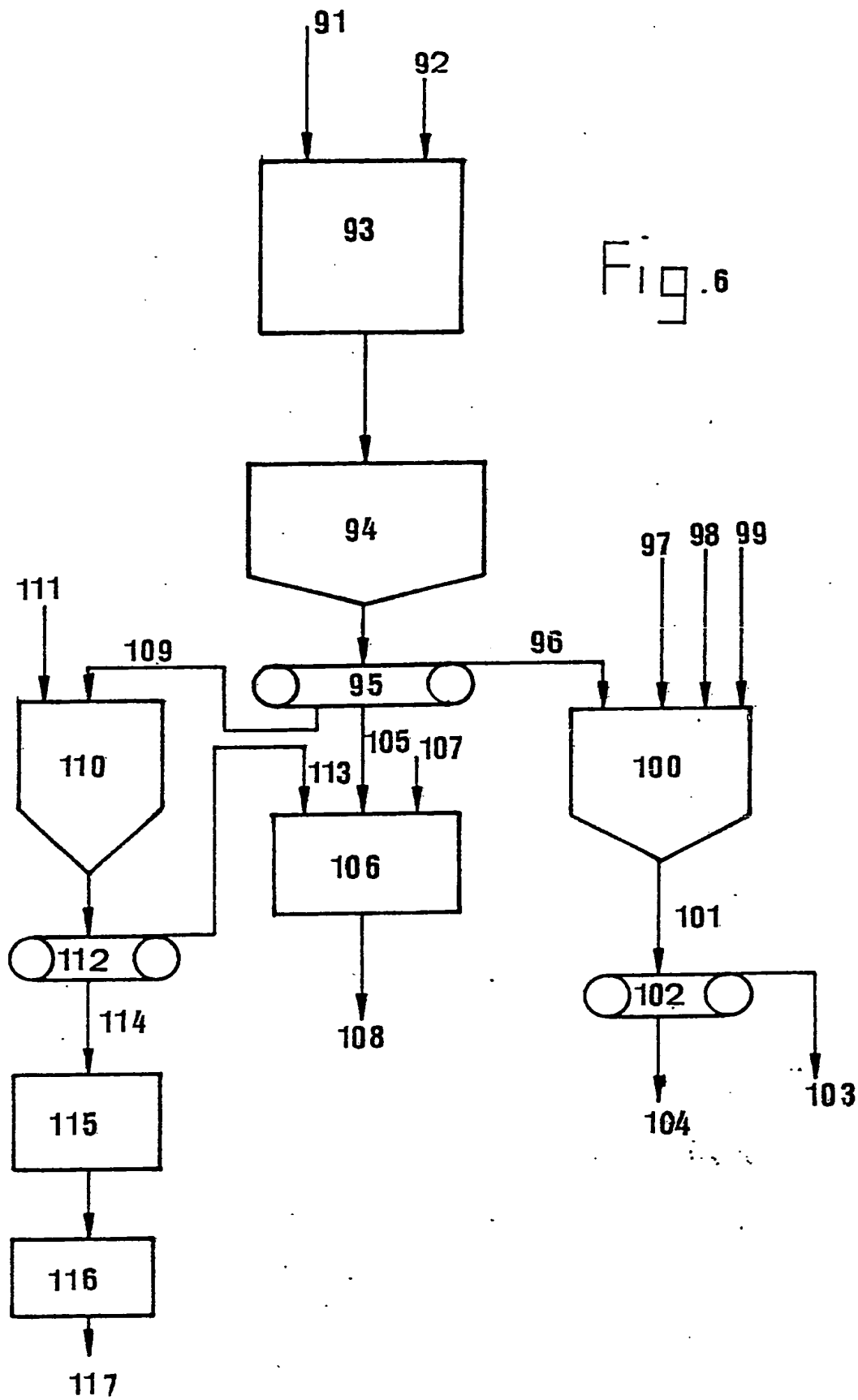


Fig. 6



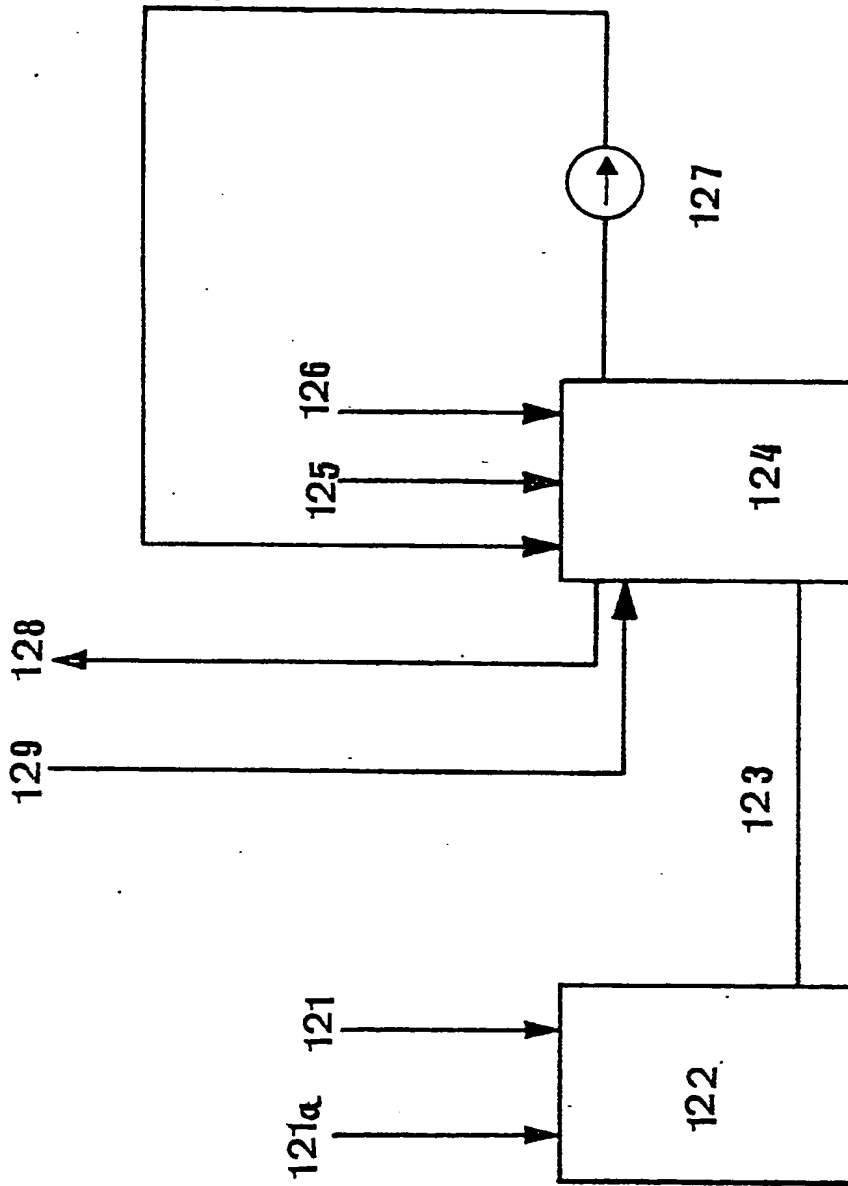


Fig. 7

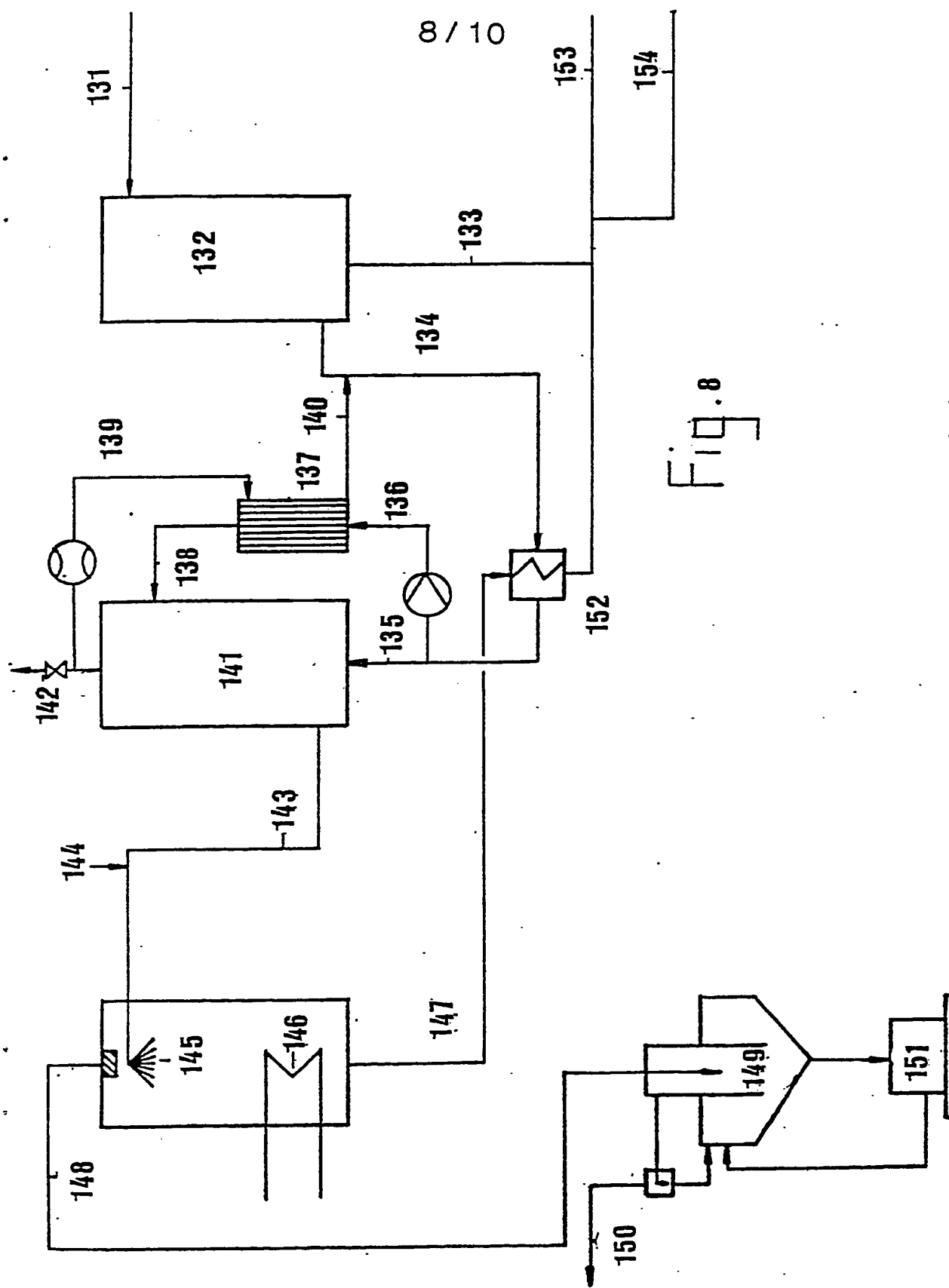


Fig. 8

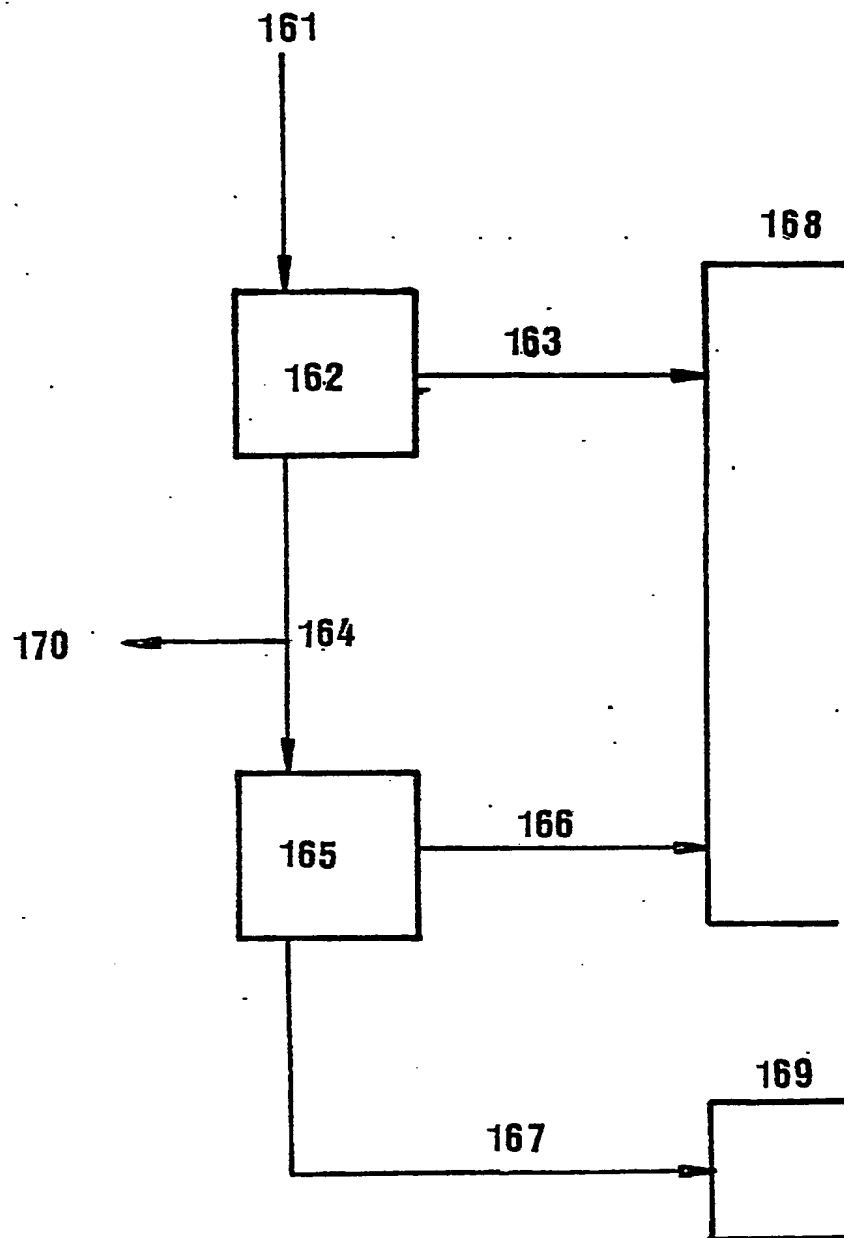


Fig. 9

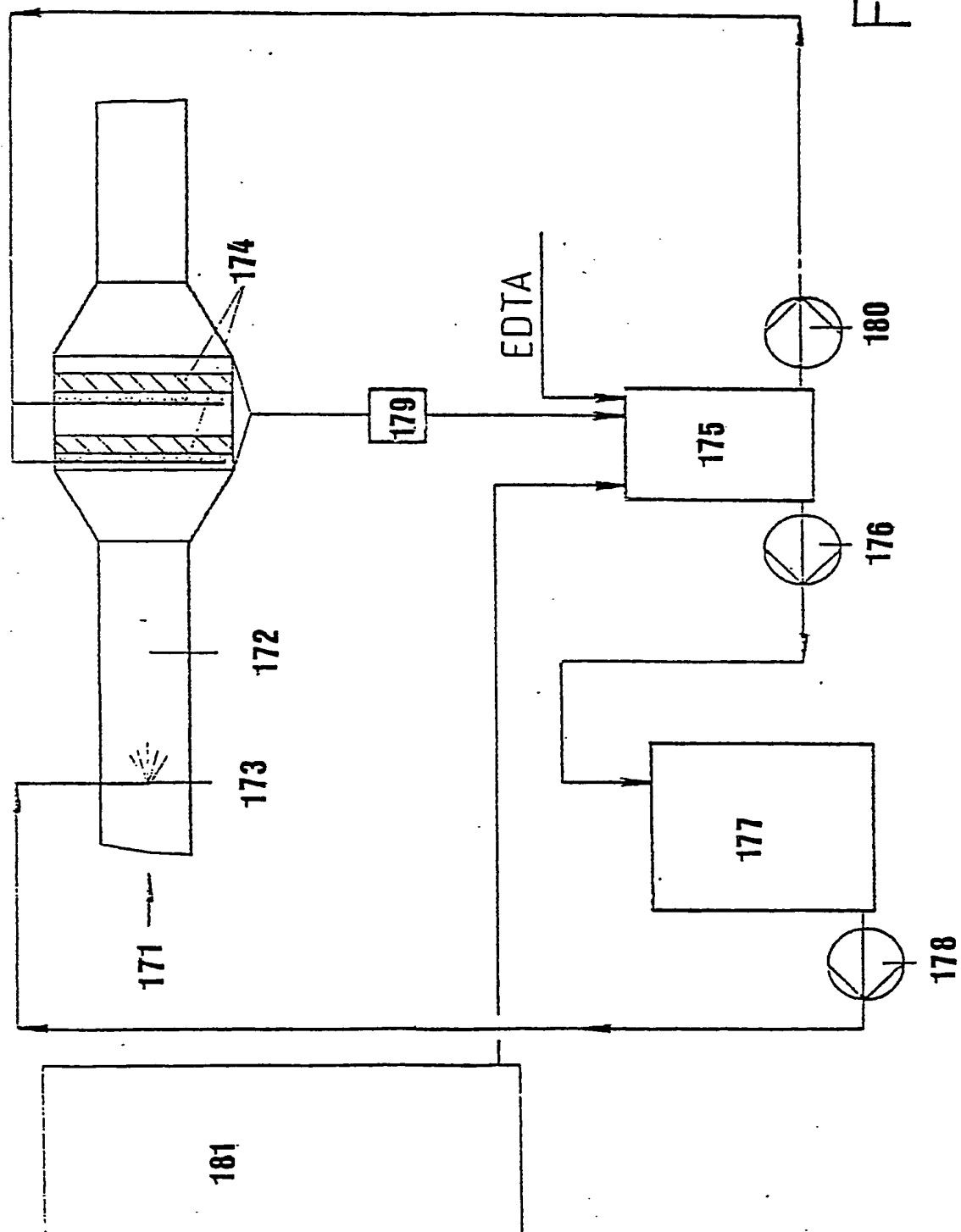


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00207

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ B 01 D 53/34		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	B 01 D 53	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	WO, A, 85/03238 (H. HÜLTER) 01 August 1985	
A	DE, A, 2703157 (HITACHI LTD.) 28 July 1977	
A	DE, A, 2833440 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 08 February 1979	
A	US, A, 4267155 (YOSHIO KOBAYASHI) 12 May 1981	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
23 August 1986 (23.08.86)		25 September 1986 (25.09.86)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00207 (SA 13108)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 09/09/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.


Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8503238	01/08/85	DE-A- 3402383	01/08/85
		AU-A- 3885785	09/08/85
		EP-A- 0168453	22/01/86
		DE-A- 3412757	31/10/85
		JP-T- 61501011	22/05/86
		DE-A- 3409526	26/09/85
		DE-A- 3411007	03/10/85
		DE-A- 3414152	17/10/85
		DE-A- 3414471	17/10/85
		DE-A- 3415150	31/10/85
		DE-A- 3419611	28/11/85
		DE-A- 3422780	02/01/86
		AU-A- 4390085	02/01/86
		DE-A, C 3427550	06/02/86
		DE-C- 3428108	03/04/86
		DE-A- 3429663	13/02/86
		DE-A- 3430017	27/02/86
		DE-A- 3440782	07/05/86
		DE-A- 3441340	22/05/86
		DE-A- 3441339	15/05/86
		DE-A- 3445203	12/06/86
		DE-A- 3447494	10/07/86
		DE-A- 3447519	10/07/86
		DE-A- 3447425	17/07/86
DE-A- 2703157	28/07/77	JP-A- 52090475	29/07/77
DE-A- 2833440	08/02/79	JP-A- 54028274	02/03/79
		US-A- 4186176	29/01/80
		JP-A- 54072799	11/06/79
US-A- 4267155	12/05/81	None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 86/00207**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. ⁴ B 01 D 53/34		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴	B 01 D 53	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO, A, 85/03238 (H. HÖLTER) 1. August 1985	
A	DE, A, 2703157 (HITACHI LTD.) 28. Juli 1977	
A	DE, A, 2833440 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 8. Februar 1979	
A	US, A, 4267155 (YOSHIO KOBAYASHI) 12. Mai 1981	

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. August 1986		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 25 SEP 1986
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten L. ROSSI 

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00207 (SA 13108)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 09/09/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A- 8503238	01/08/85	DE-A- 3402383	01/08/85
		AU-A- 3885785	09/08/85
		EP-A- 0168453	22/01/86
		DE-A- 3412757	31/10/85
		JP-T- 61501011	22/05/86
		DE-A- 3409526	26/09/85
		DE-A- 3411007	03/10/85
		DE-A- 3414152	17/10/85
		DE-A- 3414471	17/10/85
		DE-A- 3415150	31/10/85
		DE-A- 3419611	28/11/85
		DE-A- 3422780	02/01/86
		AU-A- 4390085	02/01/86
		DE-A, C 3427550	06/02/86
		DE-C- 3428108	03/04/86
		DE-A- 3429663	13/02/86
		DE-A- 3430017	27/02/86
		DE-A- 3440782	07/05/86
		DE-A- 3441340	22/05/86
		DE-A- 3441339	15/05/86
		DE-A- 3445203	12/06/86
		DE-A- 3447494	10/07/86
		DE-A- 3447519	10/07/86
		DE-A- 3447425	17/07/86
DE-A- 2703157	28/07/77	JP-A- 52090475	29/07/77
DE-A- 2833440	08/02/79	JP-A- 54028274	02/03/79
		US-A- 4186176	29/01/80
		JP-A- 54072799	11/06/79
US-A- 4267155	12/05/81	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82